



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

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

(11) 
1-0019976

(51)⁷ B01J 23/30, 35/10, 37/04, 37/08, B01D
53/94

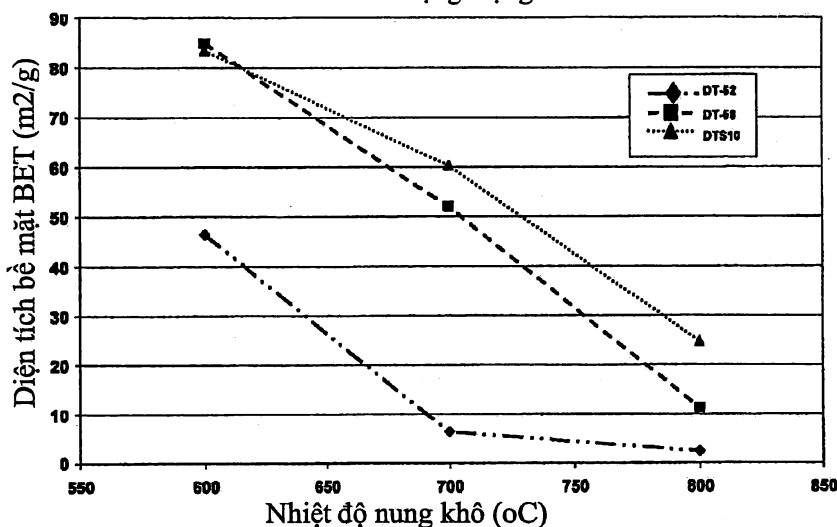
(13) B

(21) 1-2012-00131 (22) 07.09.2010
(86) PCT/IB2010/002236 07.09.2010 (87) WO2011/013006 03.02.2011
(30) 12/533,414 31.07.2009 US
(45) 26.11.2018 368 (43) 25.07.2012 292
(73) Cristal USA Inc. (US)
20 Wight Avenue, Suite 150, Hunt Valley, MD 21030, United States of America
(72) CHAPMAN, David, M. (US)
(74) Công ty Luật TNHH AMBYS Hà Nội (AMBYS HANOI)

(54) VẬT LIỆU MANG CHẤT XÚC TÁC, CHẤT XÚC TÁC VANADI OXIT BAO GỒM VẬT LIỆU MANG CHẤT XÚC TÁC NÀY, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU MANG CHẤT XÚC TÁC, THIẾT BỊ XÚC TÁC VÀ HỆ THỐNG KIỂM SOÁT KHÍ THẢI ĐỘNG CƠ DIEZEN

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu mang chất xúc tác, chất xúc tác vanadi oxit bao gồm vật liệu mang chất xúc tác này, phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác, thiết bị xúc tác và hệ thống kiểm soát khí thải động cơ diezen. Độ ổn định bề mặt có thể đạt được bằng cách xử lý các hạt TiO_2 bằng dạng hạt silic đioxit cỡ hạt nano nhỏ và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp như, theo các phương án ưu tiên, tetra(alkyl)amoni silicat hoặc axit silixic, đáp ứng việc duy trì một cách hiệu quả pha anataza và ngăn sự phát triển của tinh thể dưới một số điều kiện nhiệt và thủy nhiệt, thậm chí với sự có mặt của vanadi oxit. Các chất xúc tác vanadi oxit được tạo ra từ các titan đioxit mới có hoạt tính xúc tác tăng cường hoặc ngang bằng để khử xúc tác chọn lọc NO_x so với các chất xúc tác trên cơ sở vanadi oxit mang silic đioxit-titan đioxit thông thường. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến các thiết bị xúc tác cho khí thải của động cơ diezen bao gồm chất xúc tác gốc titan đioxit mới.

Tác dụng của nhiệt độ nung khô, vanadi oxit với lượng bằng 3% tính theo trọng lượng



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu mang chất xúc tác, chất xúc tác vanadi oxit bao gồm vật liệu mang chất xúc tác này, phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác, thiết bị xúc tác và hệ thống kiểm soát khí thải động cơ diesel.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khử xúc tác chọn lọc (selective catalytic reduction - SCR) các nitơ oxit được tạo ra trong các quá trình đốt cháy có sử dụng các chất khử như NH_3 là công nghệ thành công trong thương mại hơn 30 năm qua. Công nghệ này lần đầu tiên được đưa vào để kiểm soát sự phát thải NO_x trong các khí xả từ các trạm phát điện cố định và các thiết bị công nghiệp khác. Gần đây, mối quan tâm về mặt công nghệ đã phát triển là kết quả của việc sử dụng công nghệ này để xử lý khí thải từ các nguồn năng lượng di động, như tàu biển, ô tô, xe tải, và máy móc. Mối quan tâm được tăng cao này phần lớn được thúc đẩy bởi các quy định không chế lượng khí thải từ các nguồn di động. Ví dụ, các quy định của US EPA có hiệu lực từ năm 2010 đối với các động cơ diesel di động thiết lập các mức phát thải NO_x thấp, mà việc xử lý sau hiệu quả đối với khí xả là cần thiết, và SCR là sự lựa chọn công nghệ hàng đầu.

Trong các ứng dụng cố định, các yêu cầu về chất xúc tác là rất không cao. Ví dụ, các động cơ cố định thường chạy gần trạng thái ổn định, ở các điều kiện nhiệt độ không đổi, với vận tốc dòng chảy trong không gian của khí tương đối thấp. Hơn nữa, các yêu cầu về thể tích đối với chất xúc tác là không quá đòi hỏi khắt khe. Tuy nhiên, trong các ứng dụng di động trên đường, các yêu cầu về chất xúc tác là khắt khe hơn nhiều. Trong trường hợp này, các động cơ không hoạt động ở trạng thái ổn định hay ở nhiệt độ không đổi, mà thay vào đó là chu trình trên những thay đổi lớn về tải (và sau đây gọi là nhiệt độ). Trong một kết cấu hệ thống có khả năng ứng dụng, chất xúc tác SCR được đặt theo hướng xuôi chiều với bộ lọc bụi dầu diesel (diesel particulate filter - DPF), và việc tái tạo DPF có rất nhiều muội than có thể gây ra xung nhiệt độ cao của khí nóng đi qua chất xúc tác SCR ở xuôi chiều. Hơn nữa, các ứng dụng di động thường

bao gồm các vận tốc dòng chảy trong không gian của khí cao hơn nhiều và các yêu cầu về thể tích với chất xúc tác là khắt khe. Ví dụ, trong ứng dụng gần đây của các ứng dụng SCR cho các động cơ diesel cỡ lớn, thể tích chất xúc tác lớn hơn nhiều lần so với thể tích làm việc của động cơ. Vì những lý do này, bắt buộc phải phát triển các chất xúc tác được cải tiến có độ ổn định nhiệt cao hơn, và độ hoạt động theo thể tích được cải tiến, do đó có thể tìm ra được các giải pháp công nghệ sinh lợi đáp ứng các quy định ngày càng nghiêm ngặt.

Công nghệ, mà đã được sử dụng trong nhiều năm trong các ứng dụng tĩnh bao gồm các chất xúc tác gốc oxit kim loại, và đặc biệt là các chất xúc tác gốc TiO_2 như chất mang xúc tác, và chức năng xúc tác hoạt tính được dựa trên vanadi oxit, V_2O_5 . Do đó, hỗn hợp gồm TiO_2 (80-95%), WO_3 (3-10%) và một cách tùy ý với chất còn lại gồm SiO_2 (như DT-52™ và DT-58™) đã được sử dụng làm chất mang xúc tác, và thành phần vanadi oxit có hoạt tính thường có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% (tính theo trọng lượng). Trong các chất xúc tác này, titan đioxit ban đầu ở dạng anataza có diện tích bề mặt tương đối cao. Việc sử dụng và những hạn chế của các chất xúc tác gốc vanadi oxit đối với các hệ SCR ure di động được xem xét trong tài liệu "Studies in Surface Science and Catalysis", của tác giả Granger, P. và Parvulescu, V. I., ed., tập 171, chương 9. Có hai quan điểm dựa trên độ ổn định lớn hơn của chất xúc tác gốc vanadi oxit. Thứ nhất, các chất xúc tác có thể được sử dụng trong các ứng dụng di động trong kết cấu, mà ở đó bộ lọc bụi dầu diesel (DPF) được đặt ngược chiều với chất xúc tác SCR- vanadi oxit. Trong kết cấu này, chất xúc tác vanadi oxit có thể bị cho tiếp xúc nhiệt độ quá mức kết hợp với sự tái tạo tỏa nhiệt của DPF. Quan điểm thứ hai là mong muốn chất xúc tác gốc vanadi oxit duy trì hoạt tính xúc tác của nó ở nhiệt độ cao (ví dụ, ở các nhiệt độ $> 550^\circ\text{C}$) để cạnh tranh tốt hơn với các chất xúc tác zeolit được trao đổi gốc kim loại, mà thể hiện mức độ ổn định và hoạt tính cao ở nhiệt độ cao. DT-58™ chứa SiO_2 với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng), WO_3 với lượng bằng 9% (tính theo trọng lượng) và TiO_2 với lượng bằng 81%, và có diện tích bề mặt bằng khoảng $90\text{m}^2/\text{gm}$. Tuy nhiên, đã biết rằng các chất xúc tác gốc titan đioxit và vanadi oxit không có độ ổn định nhiệt đặc biệt. Có một vài lý do cho sự thiếu độ ổn định nhiệt này. Thứ nhất, bản thân titan đioxit có xu hướng thành xỉ ở nhiệt độ cao, cùng với sự mất mát thêm diện tích bề mặt. Thứ hai, titan đioxit cũng trải qua sự biến đổi thành dạng kết tinh rutil ở nhiệt độ cao, và dạng này thường được

cho là chất mang có hoạt tính thấp hơn so với dạng anataza. Thứ ba, vanadi oxit không có chất mang có điểm nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 675°C, và do vậy, thậm chí khi vanadi oxit không có chất mang được mang trên titan đioxit, ở các nhiệt độ cao, vanadi oxit này có xu hướng lưu động một chút và có thể cuối cùng là tích tụ để tạo thành các tinh thể vanadi oxit có diện tích bề mặt nhỏ (và ít hoạt tính).

Vì những lý do này, cần nâng cao độ ổn định nhiệt của chất xúc tác cuối cùng, và đồng thời, vẫn duy trì hoặc làm tăng hoạt tính xúc tác để khử xúc tác chọn lọc các nitơ oxit (SCR-DeNO_x) từ các động cơ di động tiết kiệm nhiên liệu. Để đồng thời đạt được cả hai mục đích là một thử thách đáng kể, vì thường là mục đích này có thể được cải thiện thì lại làm phương hại đến mục đích kia. Ví dụ, sự hợp nhất silic đioxit và/hoặc đất hiếm vào trong titan đioxit được báo cáo là làm tăng độ ổn định, mà hơn nữa còn đạt được cả độ ổn định và hoạt tính được đòi hỏi.

Titan đioxit anataza siêu mịn được ổn định bằng silic đioxit vô định hình, trước đây đã được sử dụng trong các ứng dụng xúc tác. Đã biết rằng, silic đioxit vô định hình nâng cao độ ổn định pha anataza và tính lưu giữ titan đioxit anataza siêu mịn trên vùng bề mặt, và do đó silic đioxit vô định hình là phụ gia trong các sản phẩm thương mại như DT-58™ và DT-S10™, và các vật liệu này có thể được sử dụng thương mại trong các chất xúc tác kiểm soát xúc tác chọn lọc khí thải của động cơ diesel, cụ thể là cho các ứng dụng DeNO_x.

Một tài liệu sáng chế trước đây đã mô tả việc sử dụng "axit silixic" để làm ổn định titan đioxit anataza cho DeNO_x (U.S. 4,725,572). Tuy nhiên, đọc kỹ tài liệu sáng chế này thấy rằng nguồn silic đioxit trên thực tế là silic đioxit dạng hạt, keo. Patent Mỹ gần đây hơn (U.S. 6,956,006 B1) cũng mô tả việc sử dụng silic đioxit thể keo tác dụng lên titan đioxit anataza với độ ổn định nhiệt và độ ổn định thủy nhiệt được nâng cao. Đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Mỹ được công bố gần đây (U.S. 2007/0129241 A1) đề cập đến các chất xúc tác cho DeNO_x gốc vanadi oxit/titan đioxit với độ ổn định được cải thiện. Nguồn silic đioxit được sử dụng trong đó cũng là silic đioxit thể keo. Tuy nhiên, các chất xúc tác titan đioxit gốc silic đioxit thể keo này, được chú ý, là không có sự ổn định và không có hoạt tính có thể chấp nhận được với nhiệt độ cực cao. Các chất xúc tác titan đioxit làm giảm đến mức tối thiểu những nhược điểm này làm cho chất xúc tác này có ứng dụng và thuận lợi lớn.

Trong khi vật liệu chất mang DT-58™ nêu trên là vật liệu chất mang thuộc các giải pháp kỹ thuật đã biết dùng làm chất xúc tác cho khí thải động cơ diesel, nhìn chung, chất mang titan được cải thiện sẽ, (1) có độ ổn định nhiệt hơn, do đó có thể đặt chất mang này vào vị trí gần động cơ, và (2) có nhiều hoạt tính xúc tác hơn, do đó có thể sử dụng hộp chứa nhỏ hơn (tức là, 10L với 12L) để chứa chất xúc tác, do đó tối ưu hóa (làm giảm) kích thước của hệ thống kiểm soát khí thải.

Sáng chế đề cập đến việc sản xuất các chất nền titan đioxit mang silic đioxit được cải thiện này, và các chất xúc tác được sản xuất từ các chất này.

Tài liệu tham khảo

1. Granger, P. and Parvulescu, V.I. eds. "Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 171, Ch. 9 (2007).
2. Ullmann. "Encyclopedia of Industrial Chemistry." Fifth ed., Vol. A23, pp. 583-660, (1993).
3. Her, R. K. "The Chemistry of Silica." (1979).
4. Fedeyko et al. "Langmuir," Vol. 21, 5179-5206, (2005).
5. Engelhardt G. and D. Michel. "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites." John Wiley and Sons, NY (1987).
6. Wachs, I., et al. "Catalysis Today," 78, p. 17 (2003).
7. Wachs, I., et al. "Catalysis Today," 116, p. 162-168 (2008).
8. Bergna, H. E., and W. O. Roberts, eds. "Colloidal Silica, Fundamentals and Applications." Surfactant Science Series, Vol. 131, CRC Press, Taylor and Francis (2006).
9. Wachs, et al. "J. Catalysis," 161, pp. 211-221 (1996).
10. Bergna, H. ed. "The Colloid Chemistry of Silica," ACS Series 234 (1994).
11. Brinker, C.J. and G. W. Scherer. "Sol-Gel Science," Chapter 3 (1990).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất vật liệu mang chất xúc tác, chất xúc tác vanadi oxit bao gồm vật liệu mang chất xúc tác này, phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác, thiết bị

xúc tác và hệ thống kiểm soát khí thải động cơ diesel. Sáng chế mô tả các chế phẩm và các quy trình sản xuất titan đioxit anataza siêu mịn thích hợp, ví dụ, để sử dụng như vật liệu chất mang cho các chất xúc tác vanadi oxit ưu tiên sử dụng trong hệ thống kiểm soát khí thải nhờ xúc tác. Việc làm ổn định bao gồm việc xử lý titan đioxit bởi dạng silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp, tan được và/hoặc dạng silic đioxit dạng hạt nano ($<5\text{nm}$) như, theo một phương án ưu tiên là tetra(alkyl)amoni silicat, như tetrametylamoni silicat, hoặc axit silixic, đáp ứng việc duy trì hiệu quả pha anataza và ngăn ngừa việc kết tụ (sự phát triển của tinh thể) dưới các điều kiện nhiệt và thủy nhiệt khắc khe, thậm chí với sự có mặt của vanadi oxit. Các titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit mới được kết hợp với vanadi oxit có hoạt tính xúc tác ngang bằng hoặc được cải thiện để khử xúc tác chọn lọc NO_x so với các chất xúc tác vanadi oxit gốc silic đioxit-titan đioxit hiện có.

Theo một trong các khía cạnh, sáng chế đề xuất vật liệu mang chất xúc tác bao gồm các hạt titan đioxit anataza chứa TiO_2 với lượng $\geq 85\%$ (tính theo trọng lượng chất khô) và SiO_2 với lượng $\leq 10\%$ (tính theo trọng lượng chất khô), trong đó SiO_2 cơ bản có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc ở dạng hạt nhỏ cỡ nano. Vật liệu mang chất xúc tác còn có thể bao gồm, ví dụ, WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 10% và có thể có diện tích bề mặt được đo theo phương pháp của Brunauer, Emmett và Teller (BET) ít nhất là $80\text{m}^2/\text{gm}$. Ví dụ, vật liệu mang chất xúc tác có thể bao gồm TiO_2 với lượng $\geq 85\%$ (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9%, và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô). SiO_2 có thể có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi vật liệu mang chất xúc tác được thiêu kết. Dạng hạt nhỏ cỡ nano SiO_2 có thể có đường kính $< 5\text{nm}$. Dạng SiO_2 có trọng lượng phân tử thấp có thể có MW < 100.000 . SiO_2 có thể có các nguyên tử silic mà các nguyên tử này về cơ bản (ví dụ $>50\%$) ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 . SiO_2 có thể có các vết về cơ bản có độ sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân phối lại như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua. TiO_2 được sử dụng có thể một cách tùy ý không được tạo ra khi có mặt ure.

Theo khía cạnh khác, sáng chế có thể là chất xúc tác vanadi oxit bao gồm vật liệu mang chất xúc tác được làm ổn định bằng silic đioxit như mô tả ở đây bao gồm V_2O_5

được bố trí trên đó. Chất xúc tác vanadi oxit có thể chứa, ví dụ V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% (tính theo trọng lượng chất khô) (hoặc ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3%). V_2O_5 có thể có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi thiêu kết. Chất xúc tác vanadi oxit ví dụ có thể được thiêu kết ở nhiệt độ $\geq 650^\circ\text{C}$. Theo khía cạnh khác, sáng chế có thể là thiết bị xúc tác cho khí thải động cơ diesel bao gồm chất xúc tác vanadi oxit như được mô tả ở đây. Theo khía cạnh khác, sáng chế có thể là hệ thống kiểm soát khí thải cho động cơ diesel bao gồm thiết bị xúc tác cho khí thải động cơ diesel được mô tả ở trên và bộ lọc bụi dầu diesel, và trong đó thiết bị xúc tác cho khí thải động cơ diesel được đặt ngược chiều hoặc xuôi chiều với bộ lọc bụi dầu diesel.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp xúc tác chuyển hóa nitơ oxit thành khí N_2 , bao gồm bước để các khí thải của động cơ chứa NO_x tiếp xúc với chất xúc tác vanadi oxit như được mô tả ở đây có chất khử được thêm vào để tạo ra N_2 và H_2O . Chất khử ví dụ có thể là NH_3 và/hoặc ure. Trong phương pháp này, chất xúc tác vanadi oxit có thể chứa ví dụ V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% (hoặc ưu tiên hơn trong khoảng từ 1,0% đến 3%) (tính theo trọng lượng chất khô). Các khí thải của động cơ có thể được cho đi qua bộ lọc bụi dầu diesel trước hoặc sau khi được tiếp xúc với chất xúc tác vanadi oxit.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác, bao gồm bước tạo ra huyền phù chứa TiO_2 , kết hợp huyền phù TiO_2 với (1) dung dịch tiền chất silic đioxit gồm SiO_2 về cơ bản có dạng trọng lượng phân tử thấp và/hoặc SiO_2 gồm có các hạt nano nhỏ và với (2) WO_3 để tạo thành hỗn hợp TiO_2 - WO_3 - SiO_2 , trong đó dung dịch tiền chất silic đioxit được kết hợp với huyền phù TiO_2 trước, hoặc sau hoặc trong khi WO_3 được kết hợp với huyền phù TiO_2 , và sau đó rửa và thiêu kết hỗn hợp TiO_2 - WO_3 - SiO_2 để tạo thành vật liệu mang titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit. Trong phương pháp, vật liệu mang titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit có thể chứa, ví dụ TiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 86% đến 94% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 7% (tính theo trọng lượng chất khô), và vật liệu chất mang titan có thể chủ yếu có diện tích bề mặt ít nhất là $80\text{m}^2/\text{gm}$ trước khi thiêu kết. TiO_2 của huyền phù có thể bao gồm,

ví dụ, titan hydroxit đã được tạo thành, titan oxy-hydroxit hoặc các hạt titan đioxit. Một cách tùy ý, TiO_2 của huyền phù không được tạo ra khi có mặt ure. Dạng hạt nano của SiO_2 của dung dịch tiền chất silic đioxit về cơ bản có thể có đường kính $< 5\text{nm}$. Dạng SiO_2 có trọng lượng phân tử thấp của dung dịch tiền chất về cơ bản có thể có trọng lượng phân tử (molecular weight -MW) < 100.000 . SiO_2 của dung dịch tiền chất silic đioxit có thể có các nguyên tử silic về cơ bản (ví dụ, $>50\%$) ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 . Dung dịch tiền chất silic đioxit có thể bao gồm dung dịch tetra(alkyl)amoni silicat hoặc axit silixic. SiO_2 về cơ bản có thể có các vết có độ sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân bố lại như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua. Phương pháp có thể còn gồm bước kết hợp hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ với V_2O_5 để tạo thành chất xúc tác vanadi oxit. Chất xúc tác vanadi oxit do đó được tạo thành có thể bao gồm, ví dụ, V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 3% (tính theo trọng lượng chất khô). V_2O_5 của chất xúc tác vanadi oxit có thể xuất hiện với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi thiêu kết. Ví dụ, chất xúc tác vanadi oxit có thể được thiêu kết ở nhiệt độ $\geq 650^\circ\text{C}$.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit bằng cách cung cấp huyền phù TiO_2 chứa các hạt TiO_2 , cung cấp nguồn hạt silic đioxit, kết hợp huyền phù TiO_2 với nguồn hạt silic đioxit để tạo thành hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, và điều chỉnh hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ đến độ pH $< 8,5$ và nhiệt độ $< 80^\circ\text{C}$ trong đó nguồn hạt silic đioxit được hòa tan và được kết tủa lại trên các hạt TiO_2 để tạo thành vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit. Phương pháp có thể còn bao gồm bước kết hợp vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit với WO_3 để tạo thành vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit vonfram được làm ổn định bằng silic đioxit. Phương pháp có thể còn bao gồm bước rửa và thiêu kết vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit vonfram được làm ổn định bằng silic đioxit. Titan đioxit vonfram được làm ổn định bằng silic đioxit có thể chứa, ví dụ, TiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 86% đến 94% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 7% (tính theo trọng lượng chất khô), và vật liệu mang titan đioxit về cơ bản có thể có diện tích bề mặt ít nhất là $80\text{m}^2/\text{gm}$ trước khi thiêu kết. Các hạt TiO_2 của huyền phù TiO_2 có thể bao gồm, ví dụ, các hạt titan hydroxit được tạo thành trước,

titan oxy-hydroxit hoặc titan đioxit. Các hạt TiO_2 của huyền phù TiO_2 một cách tùy ý không được tạo ra khi có mặt ure. SiO_2 của hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, sau khi hòa tan, có thể có các nguyên tử silic về cơ bản (ví dụ, > 50%) ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 . SiO_2 trên các hạt TiO_2 của phương pháp có thể về cơ bản có các vết có độ sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân phối lại SiO_2 như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét hoặc bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Phương pháp có thể còn bao gồm bước kết hợp hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ với V_2O_5 để tạo thành chất xúc tác vanadi oxit. Trong phương pháp, chất xúc tác vanadi oxit có thể chứa, ví dụ V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 3% (tính theo trọng lượng chất khô). V_2O_5 của chất xúc tác vanadi oxit có thể có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi thiêu kết, và chất xúc tác vanadi oxit có thể được thiêu kết ở nhiệt độ ở $\geq 650^\circ\text{C}$.

Các khía cạnh khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng nhờ việc xem xét phần mô tả ở đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện tác dụng của nhiệt độ nung lên diện tích bề mặt của chất xúc tác vanadi oxit.

Fig.2 là đồ thị thể hiện tác dụng của nhiệt độ nung lên tỷ lệ phần trăm pha anataza của titan đioxit trong các chất xúc tác vanadi oxit.

Fig.3 là đồ thị thể hiện tác dụng của nhiệt độ nung lên hoạt tính DeNO_x của các chất xúc tác vanadi oxit 1%.

Fig.4 là đồ thị thể hiện tác dụng của nhiệt độ nung lên sự chuyển hóa DeNO_x của các chất xúc tác vanadi oxit 3%.

Fig.5 là đồ thị thể hiện tác dụng của nhiệt độ lên hoạt tính DeNO_x của các chất xúc tác vanadi oxit khác nhau.

Fig.6 là đồ thị thể hiện tác dụng của nhiệt độ lên diện tích bề mặt của chất mang chất xúc tác của sáng chế đối với chất mang chất xúc tác thông thường.

Fig.7 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron micrograph -TEM) của chất xúc tác silic đioxit-vonfram oxit-titan đioxit của ví dụ 6 thể hiện các vết silic đioxit hai chiều có độ sâu $< 2\text{nm}$ trên bề mặt titan đioxit.

Fig.8 là ảnh qua kính hiển vi điện tử quét của chất xúc tác vanadi oxit-titan đioxit của ví dụ 10 thể hiện các hạt silic oxit thể keo ~20nm được bố trí trên đó.

Fig.9 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của chất xúc tác thể hiện các hạt silic đioxit thể keo ~20nm trên bề mặt ngoài của chất xúc tác vanadi oxit-titan đioxit của ví dụ 10.

Fig.10 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các hạt xúc tác của ví dụ 11, thể hiện các tinh thể anataza với lớp silic đioxit hai chiều, phân bố không đều trên bề mặt tinh thể bên ngoài. Trong ảnh này, không có hạt silic đioxit có thể quan sát thấy.

Fig.11 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các hạt chất xúc tác của ví dụ 11, thể hiện các tinh thể anataza với lớp silic đioxit hai chiều, phân bố không đều trên bề mặt tinh thể bên ngoài. Trong hình ảnh này, một hạt silic đioxit còn lại mà có đường kính <5nm có thể được thấy.

Fig.12 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các hạt xúc tác của ví dụ 12, thể hiện các vết silic đioxit hai chiều, nhỏ trên các tinh thể anataza.

Fig.13 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua của các hạt silic đioxit có mặt trên bề mặt của các hạt xúc tác của titan đioxit anataza của ví dụ 13.

Fig.14 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua của các vết silic đioxit trên bề mặt các hạt xúc tác của titan anataza của ví dụ 13.

Fig.14 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua khác (TEM) của chất mang xúc tác trước khi bổ sung vanadi oxit và thiêu kết. Hình ảnh thể hiện vân lưới gắn với titan đioxit anataza; silic đioxit được có mặt dưới dạng các vết có kích thước nằm trong khoảng từ 1 đến 3nm trên bề mặt titan đioxit (ví dụ, xem ví dụ 15).

Fig.16 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua khác (TEM) của chất xúc tác vanadi oxit thể hiện các hạt silic đioxit trong không gian ba chiều có kích thước lớn (>20nm) (xem các mũi tên) được phân tán không tốt trên bề mặt titan đioxit (ví dụ, xem ví dụ 15).

Fig.17 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua khác (TEM) của chất xúc tác vanadi oxit thể hiện các hạt silic đioxit trong không gian ba chiều có kích thước lớn (>20nm) (xem các mũi tên) được phân tán không tốt trên bề mặt titan đioxit (ví dụ,

xem ví dụ 15).

Fig.18 là đồ thị thể hiện tác dụng của các nhiệt độ nung khô (hoạt hóa) khác nhau lên hoạt tính xúc tác deNO_x của các dạng chất xúc tác vanadi oxit mang titan đioxit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Mục đích chính của sáng chế là tạo ra vật liệu mang titan đioxit có diện tích bề mặt lớn, ổn định dưới dạng tinh thể anataza, chủ yếu được sử dụng làm chất mang cho vanadi oxit (V₂O₅) trong các ứng dụng chất xúc tác để kiểm soát khí thải từ động cơ diesel. Việc làm ổn định bao gồm xử lý titan đioxit bằng silic đioxit ở dạng trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ, như tiền chất tan được tetra(alkyl)amoni silicat (tức là, tetrametylamoni silicat) hoặc tetraethylorthosilicat (TEOS). Các ví dụ khác về các tiền chất silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp có thể được sử dụng trong sáng chế bao gồm, mà không bị giới hạn đối với các dung dịch nước của các silic halogenua (tức là, SiX₄ khan, trong đó X= F, Cl, Br, hoặc I), silic alkoxit (tức là, Si(OR)₄, trong đó R=metyl, etyl, isopropyl, propyl, butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, nonyl, dexyl, undexyl, và dodexyl, làm ví dụ), các hợp chất silic hữu cơ khác như hexametyldisilazan, các muối của axit flo-silixic như amoni hexaflosilicat [(NH₄)₂SiF₆], các dung dịch amoni silicat bậc bốn, (ví dụ, (NR₄)_n, (SiO₂), trong đó R=H, hoặc các alkyl như được liệt kê ở trên, và khi n = 0, 1, 2), các dung dịch nước natri và kali silicat (Na₂SiO₃, K₂SiO₃, và MSiO₃ trong đó M là Na hoặc K với các lượng thay đổi tỷ lệ với Si), axit silixic (Si(OH)₄) được tạo ra bằng sự trao đổi ion của bất kỳ dạng cation nào của silic đioxit được liệt ở đây sử dụng nhựa trao đổi ion có tính axit (ví dụ, sự trao đổi ion của các dung dịch kiềm-silicat hoặc các dung dịch amoni silicat bậc bốn).

Thuật ngữ "dạng trọng lượng phân tử thấp" của silic đioxit đề cập đến các dạng silic đioxit có trọng lượng phân tử (molecular weight -MW) nhỏ hơn khoảng 100.000. Thuật ngữ "dạng hạt nano nhỏ" đề cập đến các hạt silic đioxit có đường kính < 5nm.

Nhấn mạnh vào sự cải tiến độ ổn định nhiệt/thủy nhiệt cho các chất xúc tác gốc vanadi oxit là tương đối mới vì phân khúc này của thị trường kiểm soát khí thải lưu động chỉ đang phát triển. Chỉ sau khi mô tả mở rộng bởi tác giả của các chất xúc tác truyền thống thì mới được nhận thấy rằng sự tối ưu hóa các chất xúc tác gốc vanadi oxit yêu cầu rằng (1) toàn bộ mức silic đioxit cần được làm tối thiểu, và (2) dạng hạt

nano nhỏ và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp, tan được, các dạng silic đioxit là hiệu quả nhất để cung cấp hoạt tính và độ ổn định yêu cầu.

Các vật liệu mang chất xúc tác của sáng chế có sự duy trì hiếm có pha anataza của titan đioxit và diện tích bề mặt sau các bước xử lý nhiệt và/hoặc thủy nhiệt khắc khe, ngay cả khi có mặt vanadi oxit. Các chế phẩm và các phương pháp sản xuất của sáng chế sử dụng các dạng silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc các dạng silic đioxit hạt nano nhỏ để thu được pha titan đioxit anataza siêu mịn hiếm có và độ ổn định diện tích bề mặt, trong khi chất xúc tác vanadi oxit đã được hoàn thiện chứng tỏ hoạt tính xúc tác ngang bằng hoặc được cải thiện để khử xúc tác chọn lọc NO_x dựa trên vanadi oxit sau khi ngưng kết nhanh. Các chế phẩm và phương pháp này chưa được biết đến trước đó trong giải pháp kỹ thuật.

Hai khía cạnh quan trọng của sáng chế làm nó khác biệt với giải pháp kỹ thuật đã biết gồm bản chất của silic đioxit vô định hình và cách thức trong đó silic đioxit vô định hình được kết hợp vào trong titan đioxit.

Với bản chất của silic đioxit vô định hình, thứ nhất cần thiết tạo ra sự khác biệt giữa các dạng hạt silic đioxit vô định hình, và các dạng pha khí hoặc dung dịch mà chứa các monome hoặc các cụm silicat vô định hình có trọng lượng phân tử thấp mà không được xem xét là có dạng hạt hoặc gồm các hạt nano rất nhỏ. Các dạng silic đioxit thích hợp cho sáng chế được mô tả ở đây và được đề cập tới là silic đioxit dạng hạt nano nhỏ ($<5\text{nm}$) và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp. Hai tài liệu tham khảo mô tả các loại silic đioxit vô định hình là "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth ed., Vol A23, pp. 583-660, (1993) và "The Chemistry of Silica", R. K. Her, 1979. Ví dụ, một dạng silic đioxit vô định hình dạng hạt là silic đioxit keo hoặc sol silic đioxit. Loại silic đioxit này gồm có các huyền phù của các hạt silic đioxit vô định hình riêng biệt, dày đặc mà có đường kính nằm trong khoảng từ 5nm đến 100nm. Trong khoảng kích thước này, các hạt thường phân tán ánh sáng nhìn thấy được và do đó tạo thành các huyền phù đục tới mờ đục. Các hạt này cũng có thể thường được phân tích bằng các phương pháp phân tán ánh sáng nhìn thấy được sử dụng các thiết bị có sẵn thông thường trong thương mại. Như được thấy từ các ví dụ dưới đây, mà không có sự biến đổi thêm nào, silic đioxit keo dưới dạng hạt ($>5\text{nm}$) không phải là dạng silic đioxit thích hợp đối với sáng chế. Một lý do là dạng silic

điôxit này là không mong muốn (không có sự biến đổi tiếp theo) theo sáng chế vì hầu hết khối lượng silic điôxit dạng hạt đều nằm bên trong, và không có khả năng ở tại bề mặt để tương tác với titan điôxit nền. Do đó, theo tác giả Her (trang 8 của tài liệu "The Chemistry of Silica" đã trích dẫn ở trên), hạt silic điôxit vô định hình với đường kính 5nm có 1500 nguyên tử silicat, và 37% nguyên tử silicat này nằm trên bề mặt hạt, trong khi đó hạt có kích thước 1nm có hầu hết tất cả các nguyên tử silicat trên bề mặt. Do đó, với các mục đích của sáng chế, có thể mong muốn sử dụng các nguồn silic điôxit mà về cơ bản gồm các hạt có đường kính <5nm và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp, ví dụ trong đó MW < 100.000, và do đó có khả năng tương tác với titan điôxit. Trường hợp ngoại lệ, như sẽ được mô tả dưới đây, bao gồm việc biến đổi tiếp hạt silic điôxit sử dụng các điều kiện pH và nhiệt độ trong đó silic điôxit dạng hạt được hòa tan và được kết tủa lại trên bề mặt titan điôxit.

Được sử dụng ở đây, thuật ngữ “về cơ bản” có nghĩa là hơn 50% của quy trình hoặc vật liệu khi việc nghiên cứu về đặc tính hoặc điều kiện cụ thể được xem xét.

Ví dụ, như được lưu ý ở trên, trong sáng chế, vật liệu mang chất xúc tác, theo phương án ưu tiên gồm có silic điôxit mà về cơ bản có dạng trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Có nghĩa là trên 50% silic điôxit hoặc có dạng trọng lượng phân tử thấp (MW < 100.000) hoặc có dạng hạt nano nhỏ (đường kính < 5nm), hoặc kết hợp cả hai dạng này. Theo phương án ưu tiên hơn, silic điôxit gồm có >60% dạng trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Vẫn theo phương án ưu tiên hơn, silic điôxit gồm có > 70% dạng trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Vẫn theo phương án ưu tiên hơn silic điôxit gồm có >80%, và vẫn theo phương án ưu tiên hơn nữa, >90%, dạng trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ của silic điôxit.

Hơn nữa, các dạng trọng lượng phân tử thấp và hạt nano nhỏ của sáng chế ưu tiên có diện tích bề mặt hình học > 450mVg.

Các dạng hạt silic điôxit (tức là, trong đó đường kính >5nm) bao gồm silica gel, silica kết tủa và silica hun khói. Trong khi các hạt sơ cấp của silic điôxit vô định hình, dày đặc trong các dạng hạt này có thể là rất nhỏ (ví dụ, 2,5nm), các hạt sơ cấp được kết tụ không thuận nghịch với nhau để tạo thành các hạt thứ cấp lớn hơn nhiều mà các hạt này có kích thước đường kính nằm trong khoảng vài trăm nanomet tới vài micron. Các

hạt thứ cấp này rõ ràng không có phần lớn các nguyên tử silicat gần bề mặt và không có khả năng tương tác với titan đioxit. Tất nhiên, các hạt thứ cấp này được phân tích dễ dàng nhờ sử dụng phương pháp phân tán ánh sáng nhìn thấy được, và khi được duy trì trong huyền phù, các hạt hết sức mờ. Silic đioxit dạng hạt dưới bất kỳ dạng nào, mà không có sự biến đổi tiếp theo, cũng không thích hợp đối với sáng chế.

Một lớp tiền chất silic đioxit mà thích hợp cho sáng chế là các dung dịch có tính kiềm cao, được đề cập tới là các silicat tan trong nước. Các silicat này được mô tả trong tài liệu của Her (chương 2 trong tài liệu "The Chemistry of Silica" đã trích dẫn ở trên). Các dung dịch này thường trong suốt vì các hạt silic đioxit, nếu có mặt, thường rất nhỏ để phân tán ánh sáng nhìn thấy được. Tuy nhiên, phụ thuộc vào nồng độ silic đioxit và tính kiềm, các hạt silic đioxit nhỏ có thể tạo thành trong các dung dịch này. Tác giả Her (trang 133 trong tài liệu "The Chemistry of Silica" đã trích dẫn ở trên) đánh giá rằng đối với tỷ lệ mol của SiO_2 : Na_2O là 3.1, số lượng đơn vị SiO_2 trung bình trên mỗi hạt trong các dung dịch loãng là khoảng 900, mà nhỏ hơn 1500 đơn vị silicat trong hạt 5nm được mô tả ở trên. Tiền chất silicat này, cho dù nó có thể chứa một số hạt nano có kích thước khoảng 5nm, là thích hợp đối với sáng chế vì hầu hết dạng khối của silic đioxit dưới dạng trọng lượng phân tử thấp, có kích thước nhỏ hơn. Các silicat có tính kiềm không phải là dạng ưu tiên nhất đối với sáng chế, tuy nhiên, bởi vì các ion có tính kiềm còn lại như Na là chất độc xúc tác cực hiệu quả đối với các chất xúc tác SCR gốc vanadi oxit.

Gần đây, bản chất của các hạt nano silic đioxit vô định hình trong các dung dịch kiềm đã được kiểm chứng chi tiết hơn bởi Fedeyko, và các cộng sự trong tài liệu tham khảo ("Langmuir", 2005, 21, 5197-5206). Các tác giả này đã sử dụng nhiều kỹ thuật khác nhau bao gồm, nhiễu xạ tia X góc nhỏ (small-angle x-ray scattering-SAXS) và nhiễu xạ neutron góc nhỏ (small-angle neutron scattering-SANS). Các phương pháp này có thể phát hiện sự có mặt của các hạt nano có kích thước dưới khoảng từ 2 đến 3nm. Các tác giả đã chỉ ra rằng trong dung dịch loãng, khi tỉ lệ $[\text{OH}]/[\text{SiO}_2]$ nhỏ hơn khoảng 1, silic đioxit tạo thành các hạt nano nhỏ, trong khi với tỉ lệ $[\text{OH}]/[\text{SiO}_2]$ lớn hơn 1, silic đioxit có mặt dưới dạng các monome và oligome là rất nhỏ để được phát hiện trong các thử nghiệm nhiễu xạ. Loại thứ hai của dạng silic đioxit vô định hình về sau, hầu như quá nhỏ để được phát hiện dễ dàng bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X

và ánh sáng nhìn thấy được, chúng được đề cập đến là silic đioxit vô định hình dạng hạt nano nhỏ và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp trong sáng chế, và chúng là những dạng silic đioxit ưu tiên đối với sáng chế.

Một phương thức hữu dụng để định rõ đặc điểm các monome của silic đioxit và oligome của silic đioxit trong dung dịch là phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân ^{29}Si (ví dụ, xem Chương 3 trong cuốn sách có tựa đề "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites" bởi tác giả G. Engelhardt và D. Michel, 1987). Phương pháp có thể cung cấp thông tin về môi trường phối trí tứ diện thông thường bao quanh Si, và cụ thể, có hay không có việc Si chứa một hoặc nhiều nguyên tử gần nhất với Si (được liên kết bằng cách bắc cầu các nguyên tử oxy). Ký hiệu thường được sử dụng để mô tả sự phối trí này như sau: Q^0 đề cập đến Si trung tâm không có các nguyên tử gần nhất với Si, tức là $\text{Si}(\text{OH})_4$; Q^1 đề cập đến Si trung tâm mà có một nguyên tử gần kề nhất với Si, tức là $\text{Si}(\text{OH})_3(\text{OSi})$; Q^2 đề cập đến Si trung tâm mà có hai nguyên tử gần kề nhất với Si, tức là $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$; Q^3 đề cập đến Si trung tâm mà có ba nguyên tử gần kề nhất với Si, tức là $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$; và Q^4 đề cập tới Si trung tâm mà có bốn nguyên tử gần kề nhất với Si, tức là $\text{Si}(\text{OSi})_4$.

Không bị bó buộc bởi lý thuyết, được tin tưởng rằng để được sử dụng trực tiếp (mà không có bước xử lý tiếp theo để làm thay đổi dạng silic đioxit) dung dịch silicat gồm phần lớn các oligome Q^0 tới Q^3 được mong muốn sử dụng. Mặt khác, các dung dịch oligome silicat mà chứa gần như toàn bộ các dạng Q^4 không được mong muốn đối với sáng chế. Về mặt khái niệm, là hợp lý khi đối với các loại oligome silicat thứ hai, phần lớn silic đioxit được bao quanh hoàn toàn bởi các loại silicat khác và do đó không có sẵn để phản ứng với bề mặt titan đioxit, khi mà silic đioxit rất cần thiết để làm ổn định anataza.

Một dạng silic đioxit thích hợp để sử dụng trong sáng chế là dung dịch kiềm có sẵn trong thương mại tetrametylamoni silicat. Sự hiểu biết có thể đạt được về bản chất của dung dịch này dựa trên nghiên cứu trước đây. Tác giả Engelhardt và Michel (trang 92, trong tài liệu "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites" được trích dẫn ở trên) mô tả nghiên cứu cộng hưởng từ hạt nhân ^{29}Si của dung dịch IM có SiO_2 (với lượng bằng khoảng 6% (tính theo trọng lượng)) với tỉ lệ $\text{TMA}/\text{Si} = 1,0$, mà gần như xấp xỉ với nồng độ TMAOH bằng 9% (tính theo trọng lượng). Trong dung

dịch này, silic đioxit về cơ bản ở dạng octame lập phương chứa 8 nguyên tử silic, và chúng có phối trí Q^3 . Loại này chiếm khoảng 90% khối lượng silic đioxit. Dung dịch TMA-silicat thực tế được sử dụng trong các ví dụ này của sáng chế có nồng độ silic đioxit cao hơn một chút (9% tính theo trọng lượng) và nồng độ TMAOH thấp hơn (7% tính theo trọng lượng) và do đó sự phân bố của các dạng silicat khác một chút so với các báo cáo trong tài liệu trích dẫn "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites" như được thể hiện trong Bảng 6 dưới đây.

Dạng khác của silic đioxit mà thích hợp đối với sáng chế là "axit silixic". Loại silic đioxit này được mô tả trong tài liệu của tác giả Her (chương 3 trong tài liệu "The Chemistry of Silica" đã trích dẫn ở trên). Phần mô tả chi tiết hơn về axit silixic được hoàn thành bằng cách sử dụng sự mô tả bằng cộng hưởng từ hạt nhân ^{29}Si , như được mô tả trong tài liệu của tác giả G. Engelhardt và D. Michel (trang 100 trong tài liệu "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites" đã trích dẫn ở trên). Dạng silic đioxit này có thể được tạo ra bằng cách axit hóa dung dịch silicat có tính kiềm, ví dụ, bằng cách trao đổi ion sử dụng các nhựa trao đổi ion có tính axit.

Khái niệm đơn lớp phân đoạn

Khái niệm này được quan tâm để cho thấy rằng các thành phần và các phương pháp của sáng chế khác với các ví dụ thuộc tình trạng kỹ thuật đã biết, và một phương tiện thực hiện bao gồm khái niệm mật độ phủ đơn lớp phân đoạn của bề mặt nền bằng oxit bổ sung. Trong các định nghĩa dưới đây, ký hiệu x để chỉ oxit bổ sung được quan tâm, ví dụ silic đioxit.

C_x = Diện tích bề mặt-lượng cơ bản của oxit bổ sung cho mật độ phủ đơn lớp lý tưởng, g/m^2 ;

SA = diện tích bề mặt của oxit hỗn hợp;

M_x = lượng cơ bản tính theo khối lượng của oxit bổ sung cho mật độ phủ đơn lớp lý tưởng; g/g oxit hỗn hợp;

L_x = tải trọng thực tế của oxit bổ sung trên oxit hỗn hợp, g/g ;

FM_x = đơn lớp phân đoạn của oxit bổ sung trên oxit hỗn hợp đã được già hóa;

TFM = đơn lớp phân đoạn tổng số trên oxit hỗn hợp đã bị già hóa.

$$M_x = C_x * SA \text{ (phương trình 1).}$$

$$FM_x = LJM_x, \text{ (phương trình 2)}$$

$$TFM = \text{Sum}(FM_x) \text{ (phương trình 3)}$$

Trước hết, cần thiết lập sự ước lượng tốt nhất đối với mật độ phủ đơn lớp của các oxit được bổ sung được phân tán cực kỳ tốt trên nền titan đioxit hoặc các oxit tương tự, C_x . Đối với vanadi oxit, trong tài liệu tham khảo, giá trị mật độ phủ đơn lớp của oxit được mang là 7-8V nguyên tử/nm², mà tương ứng với 1.100 microgram V₂O₅ /m². (xem tài liệu tham khảo của I. E. Wachs, và cộng sự 2003). Đối với vonfram oxit, trong tài liệu tham khảo này, giá trị mật độ phủ đơn lớp là 4,5W nguyên tử/nm² được sử dụng (xem tài liệu tham khảo của I. E. Wachs, 2006), mà tương ứng với 1700 microgram WO₃/1T1². Đối với silic đioxit, trang 36 trong tài liệu tham khảo "The Chemistry of Silica" của tác giả Her, giá trị mật độ phủ đơn lớp là 600 microgram SiO₂/m² thu được. Do đó, ví dụ, oxit hỗn hợp chứa SiO₂ với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng) (0,10g/g), WO₃ với lượng bằng 9% (tính theo trọng lượng) (0,09 g/g) và V₂O₅ với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) (0,02g/g) với chất còn lại là TiO₂, có diện tích bề mặt N₂ BET được đo là 250m²/g. TFM cho vật liệu này là $TFM = (1/250) * ((0,10/600E-6) + (0,09/1700E-6) + (0,02/1100E-6)) = 0,95$. Giá trị này cho biết rằng các oxit SiO₂, WO₃ và V₂O₅ đã bổ sung được phân tán cực tốt trên bề mặt titan đioxit, mật độ phủ bề mặt của oxit hỗn hợp cuối cùng có độ dày 0,95 đơn lớp với các oxit bổ sung. Với chỉ silic đioxit, mật độ phủ đơn lớp phân đoạn là 0,67, hoặc hai phần ba bề mặt được phủ với lớp phủ silic đioxit được phân tán lý tưởng. Các chế phẩm theo sáng chế, khi mới được điều chế (tức là, sau khi thêm các oxit bổ sung nhưng trước khi già hóa hoặc thiêu kết) thường có diện tích bề mặt lớn hơn khoảng 100m²/g và tổng lượng oxit bổ sung nhỏ hơn hoặc bằng 15% (tính theo trọng lượng), và do đó mật độ phủ của đơn lớp phân đoạn là nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 1,0, và mật độ phủ của đơn lớp phân đoạn cụ thể đối với silic đioxit là nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 0,80.

Các phương pháp kết hợp silic đioxit cho sáng chế được thể hiện như dưới đây:

Lớp phủ bề mặt titan đioxit sử dụng các silicat có tính kiềm hoặc axit silixic như được mô tả ở trên đã được sản xuất trên quy mô công nghiệp trong nhiều năm trong các sơn và lớp phủ công nghiệp. Ví dụ, xem các chương báo 52 và 53 trong tài liệu

tham khảo "Colloidal Silica, Fundamentals and Applications", Surfactant Science Series Vol. 131, của các tác giả H. E. Bergna, W. O. Roberts, eds. (2006). Như được mô tả trong chương 52 tài liệu tham khảo nêu trên của tác giả Bergna và Roberts, một cách để phủ bề mặt titan đioxit bằng silic đioxit bao gồm bước để các hạt chất nền titan đioxit tiếp xúc với silic đioxit dưới các điều kiện môi trường có tính kiềm với nồng độ silic đioxit ở dưới giới hạn hòa tan của silic đioxit vô định hình. Như được mô tả trong chương 53 của tài liệu tham khảo nêu trên của tác giả Bergna và Roberts, phương pháp khác bao gồm bước để bề mặt chất nền titan đioxit tiếp xúc với axit monosilixic ở độ pH thấp với nồng độ silic đioxit lại là rất thấp và dưới giới hạn hòa tan. Trong khi các phương pháp kết hợp silic đioxit trong các trích dẫn ở trên mô tả các phương thức thích hợp để kết hợp silic đioxit theo sáng chế, có một vài khác biệt quan trọng. Một khác biệt đó là trong tình trạng kỹ thuật đã biết, pha titan đioxit được sử dụng làm chất nền là rutil (bởi vì khả năng phân tán ánh sáng cao hơn của rutil so với anataza), và không có sự đề xuất nào về khả năng bổ sung silic đioxit thông qua các phương pháp đó để ngăn sự chuyển hóa pha anataza thành rutil. Khác biệt quan trọng thứ hai đó là các hạt titan đioxit nền của sơn hoặc các lớp phủ thuộc giải pháp kỹ thuật đã biết, bất kể chúng là anataza hay rutil, là các chất nền có diện tích bề mặt tương đối thấp, với diện tích bề mặt N_2 BET thường nhỏ hơn khoảng $15\text{m}^2/\text{g}$. Thứ ba, khác biệt quan trọng nhất là mật độ phủ bề mặt của oxit bổ sung như silic đioxit. Với định nghĩa về mật độ phủ đơn lớp phân đoạn ở trên, các chế phẩm theo sáng chế, nếu chúng được tạo ra trên chất mang có diện tích bề mặt nhỏ ($15\text{m}^2/\text{g}$) có tổng đơn lớp phân đoạn là lớn hơn hoặc bằng khoảng 5, và mật độ phủ đơn lớp phân đoạn cụ thể đối với silic đioxit là khoảng ≥ 3 . Do đó, trong giải pháp kỹ thuật đã biết, lớp phủ silic đioxit có mặt trên toàn bộ hạt titan đioxit, và độ dày vượt quá độ dày của đơn lớp. Thực vậy, lớp phủ silic đioxit có mặt để khử hoàn toàn hoạt tính quang xúc tác của bề mặt titan đioxit. Cuối cùng, theo phương án ưu tiên của sáng chế, titan đioxit được phủ silic đioxit dưới các điều kiện trong đó silic đioxit bổ sung vượt quá giới hạn độ hòa tan vài trăm phần triệu (ppm). Như sẽ được thấy ở phần dưới, trong sáng chế, silic đioxit, khi được kết tủa lúc ban đầu, nó không bao phủ hoàn toàn bề mặt titan đioxit, do đó chức năng xúc tác mong muốn của bề mặt titan đioxit cho phản ứng SCR là vẫn có thể có được. Do đó, mục đích của sáng chế là làm tối đa hóa hoạt tính xúc tác bề mặt, trong khi vẫn giữ được độ ổn định của chất mang.

Có một lý do nữa là tại sao các silic đioxit dạng hạt không phải là các dạng silic đioxit được ưu tiên cho sáng chế, bao gồm các dạng silic đioxit dạng hạt với lỗ rỗng bên trong và do đó có thể tích lỗ rỗng cao. Đã được biết đến từ tài liệu tham khảo (ví dụ, tài liệu có tựa đề "J. Catalysis," của tác giả Wachs và cộng sự, J. Cat. 161, 211-221 (1996)) rằng silic đioxit, bản thân nó, không phải là chất mang tốt cho các chất xúc tác SCR vanadi oxit, trong khi titan đioxit và titan đioxit pha vonfram oxit là những chất mang tốt. Do đó, đối với sáng chế, mong muốn là làm giảm đến mức thấp nhất diện tích bề mặt của silic đioxit mà có khả năng tác động bất lợi với vanadi oxit, trong khi làm tăng tối đa diện tích bề mặt của TiO_2ZWO_3 , để tạo ra chất xúc tác có hoạt tính nhất. Do đó, silic đioxit chỉ đủ sử dụng để làm ổn định titan đioxit, và được sử dụng dưới dạng (được phân tán phân tử trên bề mặt titan đioxit) có tác động bất lợi nhỏ nhất lên chất xúc tác vanadi oxit.

Cuối cùng, cách tiếp cận khác để tạo các vật liệu của sáng chế, trong đó các dạng hạt của silic đioxit được mô tả ở trên có thể được sử dụng, được mô tả ở đây. Cũng biết rằng silic đioxit vô định hình dạng hạt có thể tan đến mức mà phụ thuộc vào độ pH và nhiệt độ của dung dịch, xem tài liệu của tác giả Her, (trang 42 trong tài liệu tham khảo "The Chemistry of Silica." đã nêu ở trên). Ở trên khoảng độ pH=9 và đối với các nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng, silic đioxit vô định hình sẽ hòa tan đáng kể. Silic đioxit đã hòa tan này sau đó có thể được kết tủa lại, ví dụ trên bề mặt titan đioxit, bằng cách sau đó hạ thấp nhiệt độ và/hoặc hạ thấp độ pH đến khoảng mà có độ hòa tan của silic đioxit thấp hơn. Theo cách thức này, các silic đioxit dạng hạt được trộn đều với titan đioxit anataza có thể được hòa tan và được phân bố lại theo cách thức phân tán đều trên bề mặt titan đioxit thông qua xử lý thủy nhiệt. Tuy nhiên, bước xử lý sau này không phải là phương pháp ưu tiên để tạo ra các chế phẩm của sáng chế, vì bước này cần thêm thời gian xử lý và chi phí trong suốt quá trình sản xuất oxit hỗn hợp. Ưu tiên nhất là sử dụng tiền chất silic đioxit hòa tan được và xử lý titan đioxit trực tiếp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Vật liệu ban đầu titan đioxit

Theo một phương án của sáng chế, huyền phù titan đioxit được sulfat hóa (xem Bảng 1) được sử dụng. Huyền phù titan đioxit được sulfat hóa này có thể được thu như sản phẩm trung gian trong quy trình sản xuất để tạo titan đioxit sử dụng quy trình axit

sulfuric, ví dụ như được sản xuất bởi nhà máy sản xuất MIC tại Thann, Pháp. Huyền phù này chứa khoảng 27% titan đioxit (TiO_2) anataza ngâm nước, có diện tích bề mặt lớn. TiO_2 chủ yếu có các hạt kết tinh có kích thước nhỏ hơn 5 nanomet, và diện tích bề mặt riêng N_2 BET tương ứng vượt quá $250\text{m}^2/\text{g}$. Huyền phù có độ nhớt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 poise (0,05 đến 0,3Pa.s), trọng lượng riêng là $1275\text{kg}/\text{m}^3$, và độ pH thấp nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,0, điều này do thực tế là huyền phù chứa SO_3 với lượng bằng khoảng 6,6% (tính theo trọng lượng). Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn đối với việc sử dụng huyền phù này. Bất cứ chế phẩm nào chứa titan đioxit anataza ngâm nước cũng có thể được sử dụng ở đây. Thực chất, không cần thiết sử dụng huyền phù titan đioxit được sulfat hóa làm vật liệu ban đầu. Tiền chất titan đioxit anataza sulfat thấp đã được làm khô có thể được sử dụng để thay thế.

Bảng 1. Thành phần của huyền phù titan đioxit được sulfat hóa

Loại	Phương pháp	Đơn vị	Giá trị cụ thể
Phần còn lại khi nung khô	TiO_2 43 Làm khô sau khi nung khô ở nhiệt độ 1000°C	% (tính theo trọng lượng)	27 ± 1
Sắt	Phổ huỳnh quang tia X trên nền TiO_2 .15	Mg/kg	≤ 80
SO_3	Máy phân tích/khô G1.3 S ở nhiệt độ 105°C	% (tính theo trọng lượng)	$6,6 \pm 1$
P_2O_5	Phổ huỳnh quang tia X trên nền TiO_2 .16	% (tính theo trọng lượng)	$\leq 0,4$
Na	Hấp thụ nguyên tử trên nền TiO_2 .47	% (tính theo trọng lượng)	$\leq 0,05$
K	Phổ huỳnh quang tia X trên nền TiO_2 .5	% (tính theo trọng lượng)	$\leq 0,01$
Pb	Phổ huỳnh quang tia X trên nền TiO_2 .13	% (tính theo trọng lượng)	$\leq 0,01$
Chiều cao đỉnh	Nhiều xạ tia X G 1.2	Độ	≥ 1
Rutil	Nhiều xạ tia X TiO_2 .48		không phát hiện được
Diện tích riêng	G1.1 B.E.T.	M^2/g	≥ 250

*Các giá trị thống kê

Tuy nhiên, một cách ưu tiên, huyền phù titan đioxit được sử dụng ở đây được tạo ra với titan đioxit mà không được tạo ra khi có mặt ure.

Theo phương án thực hiện sáng chế, thành phần TiO_2 của vật liệu mang chất xúc được sử dụng ở đây về cơ bản có diện tích bề mặt $<400\text{m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ rỗng $<0,40\text{cm}^3/\text{g}$

Các phương pháp thử nghiệm

Cấu trúc và độ ổn định của các chất xúc tác gốc titan đioxit và những thay đổi diễn ra trong khi để chất xúc tác gốc titan đioxit tiếp xúc với nhiệt độ cao đã được nghiên cứu bằng nhiều phương thức khác nhau. Các phương pháp được sử dụng gồm có phân tích nhiễu xạ tia X (x-ray diffraction analysis - XRD), quan sát qua kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy-TEM), quan sát qua kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy-SEM), phổ cộng hưởng từ hạt nhân ở trạng thái rắn có độ phân giải cao (nuclear magnetic resonance - NMR), đo độ rỗng bằng khí nitơ (N_2 BET/BJH) và đánh giá hoạt tính xúc tác cho phản ứng của NO với NH_3 (DeNO_x).

XRD: Các mẫu được đánh giá về việc cấu thành pha tinh thể và kích thước mầm tinh thể theo cách thức sau. Các mẫu được điều chế để phân tích bằng phương pháp XRD bằng cách ép vào trong các vật giữ XRD PW1812/00 hình cầu và sau đó được phân tích bằng cách sử dụng nhiễu xạ kế Panalytical X'Pert Pro™ được trang bị ống tia X Cu được làm kín và bộ dò nhạy theo vị trí X-Celerator. Các điều kiện hoạt động của thiết bị được thiết lập ở 45kV, 40mA, 0,008°2 θ /bước và thời gian dừng 50 giây. Sự nhận diện pha được thực hiện nhờ tìm kiếm-làm khớp các mẫu thử nghiệm với cả hai cơ sở dữ liệu ICDD và ICSD. Phương pháp Rietveld được áp dụng cho việc phân tích pha định lượng bằng nhiễu xạ tia X. Kích thước mầm tinh thể được đo trên các đỉnh đơn lẻ từ công thức Scherrer như được sử dụng trong phần mềm Panalytical High Score. Công thức Scherrer phụ thuộc vào thực tế rằng kích thước mầm tinh thể có quan hệ nghịch đảo với độ rộng toàn phần tại nửa lớn nhất (FWHM) của từng đỉnh – các đỉnh càng hẹp, kích thước mầm tinh thể càng lớn. Giá trị mở rộng của thiết bị được sử dụng để tính toán là từ chuẩn LaB6 (vật liệu chuẩn biên dạng NIST). Hơn nữa, phương pháp biên dạng hoàn chỉnh như Rietveld Analysis, được thấy trong phần mềm X'Pert High-Score Plus™ cũng được sử dụng thêm cho kích thước hạt được tính toán.

TEM: Các mẫu được tạo ra để phân tích bằng ảnh TEM bằng cách nhúng trực tiếp toàn bộ các lưới TEM Cu được phủ cacbon vào trong bột được cung cấp. Các lưới sau đó được quan sát trong ảnh qua TEM với các phóng đại nằm trong khoảng từ 50 đến 400.000 lần. Phép phân tích được thực hiện bằng cách sử dụng JEOL 2000FX II TEM hoạt động ở 200kV. Trong suốt quá trình xử lý ảnh, một lưu ý đặc biệt được đưa

ra đối với việc mô tả kích thước pha và sự phân bố pha. Các hình ảnh được thu thập nhờ máy ảnh Gatan MultiScan™ CCD và có định dạng ảnh jpeg.

SEM: Các mẫu được tạo ra cho việc phân tích SEM bằng cách phân tán bột được cung cấp trên các trục ngắn của SEM A1 được phủ cacbon graphit dạng keo. Việc phân tích SEM được thực hiện nhờ sử dụng JEOL 7401 tại 2kV mà không có lớp phủ dẫn điện.

Đặc điểm về quang phổ học của ^{29}Si NMR của các mẫu. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân góc quay Magic ^{29}Si ($^{29}\text{SiMASNMR}$) là cách thức hữu ích để mô tả sự phối trí của silic đioxit trong các mẫu rắn chứa silic đioxit (ví dụ, xem tài liệu của Engelhardt và Michel, 1987 (trong tài liệu tham khảo "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites." đã nêu ở trên)) như được mô tả ở trên. Tuy nhiên, vấn đề gặp phải với quang phổ ^{29}Si MASNMR đó là hạt nhân ^{29}Si xuất hiện với mức độ phong phú trong tự nhiên thấp (4,7%), và do đó phương pháp rất không nhạy. Phương pháp chung để làm tăng độ nhạy là tiếp cận bằng phương pháp phân cực ngang (ví dụ, xem tài liệu tham khảo "The Colloid Chemistry of Silica", của H. Bergna, ed., ACS Series 234, p. 270 (1994)). Trong kỹ thuật này, sự phân cực spin từ spin dư thừa nhiều hơn mà có mômen lưỡng cực hạt nhân lớn (trong trường hợp này, ^1H) được chuyển đến spin nhỏ hơn (^{29}Si) thông qua cộng hưởng kép. Phương pháp này có tác dụng làm tăng vượt trội độ nhạy cho tín hiệu NMR ^{29}Si khi Si có (OH) được gắn với nó. Đã biết rằng trong các silicat, silic nhận phối trí tứ diện và được bao quanh bởi bốn nguyên tử oxy gần nhất, và sau đó hoặc H hoặc Si là các nguyên tử gần nhất tiếp theo. Khối tứ diện silicat đã phân lập nằm trên bề mặt titan đioxit được mong đợi có ít nhất một nguyên tử H gần nhất kế tiếp, Si-OH, và proton này sẽ làm tăng độ nhạy của phương pháp cho các nhân silic. Quang phổ NMR ^{29}Si cũng có thể được thực hiện trên các mẫu chất lỏng chứa các silicat có trọng lượng phân tử thấp, có thể tan được, cũng được mô tả trong tài liệu của Engelhardt và Michel (trong tài liệu "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites." đã nêu ở trên).

Đo độ rỗng N_2 : Các mẫu được đánh giá để đo độ rỗng bằng nitơ sử dụng các máy Micromeritics TriStar™. Các mẫu được cho loại khí qua đêm ở nhiệt độ 150°C dưới điều kiện phun nitơ. Các mẫu này sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ phòng cho các phép đo hấp thụ. Các đường cong hấp thụ/giải hấp được đo ở nhiệt độ nitơ lỏng.

Diện tích bề mặt được xác định bằng cách sử dụng phương pháp BET, và thể tích lỗ rỗng được đo bằng cách sử dụng phương pháp BJH trên nhánh hấp phụ.

Vanadi oxit được bổ sung bởi việc thẩm dung dịch kiềm (ví dụ, monoetanolamin) hoặc từ dung dịch axit (ví dụ, axit oxalic). Các vật liệu đã được thẩm sau đó được già hóa ở nhiệt độ cao trong môi trường thủy nhiệt (ở nhiệt độ 750°C trong 16 giờ trong 10% H₂O) (hoặc trong khoảng nhiệt độ từ 600°C đến 900°C trong 6 giờ trong môi trường khí quyển) để khiến cho việc già hóa được thực hiện nhanh. Mong muốn có 100% anataza với diện tích bề mặt lớn (gắn với các tinh thể rất nhỏ), và không có vonfram kết tinh sau các bước xử lý già hóa.

Các ví dụ từ 1 đến 3

Các ví dụ này nhằm đánh giá đặc tính của các vật liệu thương mại.

Trong ba ví dụ dưới đây, chúng tôi nhằm vào việc đánh giá hiệu suất của một vài vật liệu thương mại trong giải pháp kỹ thuật đã biết được sử dụng trong các ứng dụng SCR, DT-52™ (ví dụ 1), DT-58™ (ví dụ 2) và DT-S10™ (ví dụ 3). Các đặc tính đối với ba vật liệu này được liệt kê trong Bảng 2. Có thể thấy rằng DT-52™ chứa vonfram oxit bổ sung (mà không phải silic đioxit), DT-S10™ chứa silic đioxit bổ sung (mà không phải vonfram oxit) và DT-58™ chứa cả vonfram oxit và silic đioxit bổ sung.

Bảng 2. Các đặc tính mục tiêu của các vật liệu thương mại

Vật liệu				
Đặc tính	Đơn vị	DT-52	DT-58	DT-S10
WO ₃	% theo trọng lượng	10,0	9,0	0,0
SiO ₂	% theo trọng lượng	0,0	10,0	10,0
TiO ₂	% theo trọng lượng	còn lại (90)	còn lại (81)	còn lại (90)
Diện tích bề mặt	% theo trọng lượng	90	110	110
Pha tinh thể	m ² /g	anataza	anataza	anataza

Đối với từng ví dụ từ 1 đến 3, các vật liệu cơ sở được sử dụng như đã nhận, và vanadi oxit được nạp lên vật liệu này theo cách thức sau đây. Dung dịch monoetanolamin (MEA) trong nước khử ion được điều chế là 0,4M (24,4g/L MEA). V₂O₅ với lượng 10,9g/L được bổ sung vào dung dịch này (0,06M). Để điều chế chất xúc tác với tải trọng vanadi oxit cuối cùng là 1% (tính theo trọng lượng), xấp xỉ 13,7g

dung dịch trên được trộn với 15,8g chất mang titan đioxit (thất thoát do bốc cháy = 5% (tính theo trọng lượng)), và hỗn hợp được gia nhiệt trong thiết bị cô quay chân không ở nhiệt độ 75°C cho tới khô. Sản phẩm thu được sau đó được nung khô trong lò nung mẫu tĩnh ở nhiệt độ 600°C, 700°C hoặc 800°C. Tương tự, các chất xúc tác được điều chế với tải trọng vanadi oxit cuối là 3% (tính theo trọng lượng) bằng cách sử dụng 41,2g dung dịch MEA/vanadi oxit và 15,8g titan đioxit.

Các vật liệu được điều chế ở trên sau đó được đánh giá độ rỗng N_2 , hợp phần của pha và kích thước tinh thể bằng XRD và đánh giá hoạt tính $DeNO_x$ (các kết quả được đưa ra trong Bảng 3). Đối với hoạt tính $DeNO_x$, cho 0,1g mẫu của mỗi mẫu chất xúc tác được tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được khớp với mắt lưới sàng -20/+40 nạp vào trong thiết bị phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH_3 . Dòng chảy mà chứa 5% O_2 , 1000ppm NH_3 , 1000ppm NO, và 3% H_2O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ.

Bảng 3: Đặc tính của các ví dụ so sánh cho các vật liệu thương mại

Mô tả				Đo độ rỗng N2			XRD					DeNOx
Ví dụ	Nền	%V ₂ O ₅	Nhiệt độ, °C	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (Cm ³ /g)	% anataza	Kích thước tinh thể anataza (Å)	% Rutil	Kích thước tinh thể rutil (Å)	% WO ₃	Kích thước tinh thể vonfram oxit (Å)	Sự chuyển hóa (%) tại 325 C
	1 DT-52	1	600	63	0,29	100,0	212	0,0		0,0	0	37
	1 DT-52	1	700	43	0,27	100,0	291	0,0		0,0	0	72
	1 DT-52	1	800	8	0,04	90,7	1084	0,0		0,3	185	46
	1 DT-52	3	600	46	0,25	97,8	275	0,0		0,2	85	99
	1 DT-52	3	700	6	0,03	83,9	1380	6,9		2044	286	36
	1 DT-52	3	800	2	0,01	56,6	1898	34,9		2044	340	19
	2 DT-58	1	600	93	0,29	100,0	146	0,0		0,0	0	26
	2 DT-58	1	700	80	0,33	100,0	168	0,0		0,0	0	33
	2 DT-58	1	800	54	0,31	100,0	249	0,0		0,0	0	52
	2 DT-58	3	600	85	0,32	100,0	165	0,0		0,0	0	58
	2 DT-58	3	700	52	0,24	97,8	284	0,0		0,2	0	55
	2 DT-58	3	800	11	0,06	83,7	1217	8,8		1952	669	34
	3 DTS10	1	600	91	0,40	100,0	165	0,0		0,0	0	15
	3 DTS10	1	700	88	0,40	100,0	171	0,0		0,0	0	9
	3 DTS10	1	800	78	0,38	100,0	192	0,0		0,0	0	12
	3 DTS10	3	600	83	0,37	100,0	169	0,0		0,0	0	48
	3 DTS10	3	700	60	0,31	100,0	254	0,0		0,0	0	36
	3 DTS10	3	800	25	0,14	93,8	1170	6,2		2014	0	34

Việc quan sát Bảng 3 xác nhận các xu hướng được báo cáo trong tài liệu tham khảo, và xác nhận rằng các tải trọng vanadi oxit cao hơn và các nhiệt độ cao hơn liên quan tới sự mất mát diện tích bề mặt, sự chuyển hóa pha anataza thành rutil, sự kết tinh của vonfram oxit, và sự tăng kích thước tinh thể (thiếu kết). Tuy nhiên, mỗi vật liệu đáp ứng khác nhau. Ví dụ, dữ liệu đối với các mẫu vanadi oxit với lượng bằng 3% (tính theo trọng lượng) được dựng đồ thị trong các hình vẽ Fig.1 (diện tích bề mặt BET) và Fig.2 (% pha anataza), chúng là chất chỉ thị độ ổn định nhiệt của các chất xúc tác.

Có thể thấy rõ ràng từ các Bảng 1 và 2 và các hình vẽ Fig.1 và Fig.2 là DT-S10™ (với silic đioxit) có độ ổn định nhiệt cao nhất, sau đó là DT-58™ (với silic đioxit và vonfram oxit), sau đó là DT-52™ (với chỉ vonfram oxit). Nếu độ ổn định nhiệt là yêu cầu duy nhất cho chất mang xúc tác vanadi oxit tốt, thì DT-S10™ là một lựa chọn chắc chắn.

Được thể hiện trong hai hình vẽ tiếp theo (Fig.3 và Fig.4) là những sự chuyển hóa DeIMOx ở nhiệt độ 325°C đối với các vật liệu lần lượt được nạp 1% và 3% vanadi oxit. Rõ ràng có thể được thấy rằng mẫu chỉ có silic đioxit (DT-S10™) có sự chuyển hóa thấp nhất đối với hầu hết các nhiệt độ già hóa; chỉ mẫu với 3% vanadi oxit, được già hóa ở nhiệt độ 800°C, có hoạt tính ngang bằng với hoạt tính của DT-58™.

Do đó, dựa trên hiệu suất của các mẫu thương mại này, rõ ràng cần phát triển chất xúc tác có cả độ ổn định và hoạt tính được tăng cường.

Các ví dụ 4 và 5

Các ví dụ này bộc lộ hiệu suất của hai vật liệu thương mại nữa thuộc giải pháp kỹ thuật đã biết (MIC DT-60™ và Tayca Corporation ITAC 115GS™) liên quan đến DT-58™. Các mẫu vật liệu này được phân tích thành phần bằng cách sử dụng phương pháp phân tích huỳnh quang tia X, với các kết quả được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4. Thành phần của các vật liệu

Oxit, % tính theo trọng lượng	DT58	MIC DT60	Tayca
TiO ₂	80,5	84	84,2
WO ₃	9,1	5,3	5,2
SiO ₂	9,8	10,3	10,2
SiO ₃	0,4	0,2	0,2

Các kết quả đã thể hiện rằng các mẫu DT-60TM và TaycaTM chứa trên danh nghĩa SiO₂ với lượng bằng khoảng 10% (tính theo trọng lượng) và WO₃ với lượng bằng khoảng 5% (tính theo trọng lượng). Tất cả ba loại vật liệu được nạp V₂O₅ với lượng bằng 0,9% (tính theo trọng lượng) sử dụng phần kết tủa từ dung dịch MEA như trong các ví dụ 1 đến 3. Các sản phẩm sau đó được già hóa ở nhiệt độ 800°C trong 6 giờ trong không khí trong lò hồi nhiệt tĩnh, và các sản phẩm được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp N₂ BET. Đối với hoạt tính DeNO_x, (các thiết bị vi phản ứng), cho 0,1g mỗi mẫu chất xúc tác được tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khớp với mắt lưới -20/+40 nạp vào trong bình phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH₃. Dòng chảy chứa 5% O₂, 1000ppm NH₃, 1000ppm NO, và 3% H₂O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian bằng 650 l/g.cat-giờ.

Độ ổn định diện tích bề mặt của các mẫu được so sánh bên dưới trong Bảng 5.

Bảng 5. Diện tích bề mặt của các mẫu thương mại

Mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)
DT58 TM	45,9
DT60 TM	53,3
Tayca TM	51,5

Dữ liệu trong bảng trên đã thể hiện rằng các mẫu có mức vonfram thấp hơn có độ ổn định lớn hơn một chút so với DT-58TM. Tuy nhiên, hoạt tính DeNO_x của các chất xúc tác, như được thể hiện trong Fig.5, thể hiện rằng hoạt tính đối với các mẫu DT-60TM và TaycaTM thấp hơn so với hoạt tính đối với mẫu DT-58TM. Do đó, như đối với các ví dụ từ 1 đến 3, các ví dụ 4 và 5 chứng tỏ rằng cần độ ổn định và hoạt tính lớn hơn đối với các vật liệu mới của sáng chế.

Ví dụ 6

Ví dụ này thể hiện độ ổn định bề mặt của silic đioxit.

Như được chú ý ở đây, sáng chế nhằm cung cấp titan đioxit siêu mịn rất ổn định sử dụng lượng phụ gia silic đioxit tối thiểu. Như được chú ý ở trên, silic đioxit dạng hạt (ví dụ, thể keo, được hun khói, và được kết tủa) không phải là những nguồn silic đioxit lý tưởng để sử dụng trong các chất xúc tác vanadi oxit nền titan đioxit, bởi vì nhiều silic đioxit không có khả năng tương tác với bề mặt titan đioxit. Mục đích của

sáng chế là để tìm ra một dạng khác của silic đioxit mà có thể được sử dụng để làm ổn định hiệu quả hơn bề mặt của titan đioxit, nhưng chúng sẽ có ảnh hưởng bất lợi nhỏ nhất lên hoạt tính xúc tác của vanadi oxit được mang trên bề mặt titan đioxit.

Việc sử dụng silic đioxit ở dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ được xem xét, khác với dạng hạt có mặt trong các silic đioxit vô định hình thông thường được mô tả ở trên. Dạng silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp nhất trong dung dịch nước là axit silixic, $\text{Si}(\text{OH})_4$. Tuy nhiên, thực thể hóa học này có tính tan rất thấp trong nước, và do đó được giới hạn đối với các nồng độ vài trăm ppm. (Các thảo luận về hóa học trong nước của silic đioxit trong nước, ví dụ, được thấy trong tài liệu của Her, (tài liệu tham khảo "The Chemistry of Silica." đã đề cập ở trên) và tài liệu của Brinker, C. J và Scherer, G. W, 1990, Chương 3).

Vì độ hòa tan thấp của $\text{Si}(\text{OH})_4$, tác giả sáng chế quay trở lại thử nghiệm với các dung dịch tetra(alkyl)amoni silicat (bao gồm, nhưng không bị giới hạn đối với, tetrametylamoni, TMA). Các chất phản ứng này chứa silic đioxit ở các dạng có trọng lượng phân tử thấp (xem tài liệu của Engelhardt và Michel, trong tài liệu tham khảo "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites." ở trên). Hơn nữa, silic đioxit trong các dung dịch này có mặt với nồng độ khá cao (ví dụ, SiO_2 với lượng bằng 9% (tính theo trọng lượng)). Do đó, tác giả sáng chế đã xem xét việc có hay không có các thực thể phân tử trong các dung dịch này có thể đủ nhỏ để phản ứng chọn lọc với bề mặt titan đioxit, trong khi không cung cấp bề mặt riêng cho vanadi oxit để liên kết mà nó làm giảm bớt hoạt tính xúc tác.

Quang phổ ^{29}Si NMR của mẫu chất lỏng của silicat hòa tan được

Để xác định bản chất của các loại silicat trong dung dịch silicat TMA có sẵn trong thương mại, nguồn TMA silicat thương mại được sử dụng trong các ví dụ này (Alfa TMA-silicat, 9% SiO_2) được đánh giá bằng cách sử dụng phổ ^{29}Si NMR trên dụng cụ 400MHz của Spectral Data Services, Inc. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6. Các dạng phối trí Q của các dung dịch silicat TMA và các chất rắn titan đioxit

Mô tả	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴
Alfa TMA silicat (chất lỏng)	4	17	39	23	16
Ví dụ 6 (chất rắn)	0	4	16	50	30
Ví dụ 14 (chất rắn)	11	5	34	44	6

Có thể thấy rằng dung dịch silicat TMA chứa phần lớn các loại silic đioxit với khả năng liên kết phối trí Q³ hoặc thấp hơn. Tuy nhiên, có một số silic đioxit với khả năng liên kết phối trí Q⁴, do đó dung dịch không chứa tất cả silic đioxit dưới dạng lý tưởng (khả năng liên kết phối trí Q³ hoặc thấp hơn). Tuy nhiên, như được thể hiện ở đây, tác giả sáng chế đã tìm ra phát hiện mới rằng các nguồn silic đioxit hòa tan được như các silicat tetra(alkyl)amoni có thể được sử dụng để tạo các chất xúc tác gốc vanadi oxit (pha anataza, diện tích bề mặt cao) có độ ổn định đặc biệt chứng tỏ hoạt tính xúc tác vượt trội để khử xúc tác chọn lọc các phản ứng NO_x.

Cải thiện độ ổn định thông qua việc xử lý silic đioxit mới

Các ví dụ từ 1 đến 5 ở trên bộc lộ độ ổn định và hiệu suất xúc tác của các vật liệu thương mại được tải vanadi oxit và chịu các điều kiện già hóa tăng cường. Ví dụ 6 chứng tỏ sự cải thiện độ ổn định nhiệt mà có thể đạt được bằng cách sử dụng phương pháp xử lý bằng silic đioxit mới theo sáng chế. Huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit được sulfat hóa được làm loãng với TiO₂ có hàm lượng bằng 21,6% (tính theo trọng lượng). 112,5g huyền phù này được thêm vào bình thót cổ đáy tròn mà được trang bị máy khuấy. Huyền phù này được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C nhờ vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được duy trì ở nhiệt độ đó trong suốt quá trình điều chế. 33,3g tetrametylamoni silicat (TMA-SiO₂, Alfa-Aesar, 9% SiO₂, TMA/SiO₂ = 0,5) được bổ sung vào huyền phù này. Hỗn hợp này được cho phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh lên đến 6,0 nhờ bổ sung NH₄OH đặc (29%). 3,0g amoni paratungstat (APT) sau đó được bổ sung, và độ pH cuối được điều chỉnh đến 6,5 với việc bổ sung NH₄OH đặc hơn. Hỗn hợp này được cho phản ứng thêm 30 phút, và sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô. Hợp phần cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO₂ với lượng bằng 81% tính theo trọng

lượng, SiO_2 với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 9% (tính theo trọng lượng). Hỗn hợp sau đó được chia thành các phần được nung khô ở trên khoảng nhiệt độ từ 600°C đến 900°C trong 6 giờ trong không khí sử dụng lò nung mẫu tĩnh. Mẫu sản phẩm DT-58™ có cùng hợp phần cũng được già hóa dưới các điều kiện giống hệt. Cả hai mẫu được đánh giá về sự duy trì diện tích bề mặt bằng cách sử dụng phương pháp BET, với dữ liệu được thể hiện trong Fig.6.

Dữ liệu trong Fig.6 thể hiện rõ ràng trong khi các hợp phần của hai sản phẩm trên danh nghĩa là giống nhau, mẫu được điều chế sử dụng dạng silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp mới và/hoặc ở dạng hạt nano nhỏ của sáng chế có độ ổn định nhiệt hơn nhiều (duy trì diện tích bề mặt tới mức lớn hơn) so với vật liệu thuộc giải pháp kỹ thuật đã biết (DT-58™).

Đặc tính quang phổ ^{29}Si MASNMR của các mẫu rắn. Sự phân tích dưới đây của vật liệu TMA- SiO_2 thuộc sáng chế và vật liệu truyền thống (DT-58™) thể hiện rằng silic đioxit có mặt với hình thái học rất khác nhau đối với các vật liệu của sáng chế. Hai mẫu, ở trạng thái “mới” (trước khi thêm vanadi oxit nhưng sau khi nung khô ở nhiệt độ 500°C) được phân tích chi tiết bởi Spectral Data Services, Inc., sử dụng quang phổ ^{29}Si MASNMR trên thiết bị 270MHz. Một thử nghiệm được tạo ra để chạy mẫu DT-58™ bằng cách phân cực ngang, nhưng không có tín hiệu nào được quan sát thấy sau khoảng thời gian 1 giờ, và dưới các điều kiện này, tín hiệu lớn được nhìn thấy nếu có bất cứ nhóm (OH) nào gần nhân Si như được mong đợi để phân tán tốt silic đioxit trên bề mặt titan đioxit. Do đó, mẫu này được chạy trong 4 giờ chỉ sử dụng phương pháp MASNMR. Tín hiệu yếu được quan sát thấy ở nồng độ -111ppm đối với tetrametylsilan. Tín hiệu này phù hợp với Si trong môi trường Q^4 , hoặc $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Do đó, cả hai sự quan sát (thiếu tín hiệu phân cực ngang và sự có mặt của tín hiệu Q^4) trong thử nghiệm NMR là phù hợp với silic đioxit dạng hạt trong đó hầu hết Si nằm bên trong hạt silic đioxit, và không có nhiều nhóm $\text{Si}(\text{OH})$ trên bề mặt silic đioxit.

Mẫu chất mang xúc tác mới được chạy dưới danh nghĩa ở cùng các điều kiện NMR, và mẫu này cũng chứa SiO_2 với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng), tuy nhiên, nguồn silic đioxit là TMA- SiO_2 , chứa các dạng silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Trong trường hợp này, tín hiệu mạnh được quan sát thấy trong thử nghiệm phân cực ngang ^1H - ^{29}Si , nó chứng tỏ rằng có các nhóm

hydroxyl được gắn với Si. Điều này hỗ trợ cho ý kiến rằng silic đioxit được phân tán tốt trên bề mặt titan đioxit trong sáng chế. Hơn nữa, phổ được phân tích thành bốn đỉnh, với các vị trí dưới đây và các cường độ tương đối -110ppm, 30%; -100ppm, 50%; -90ppm, 16%; và -82ppm (4%), và các đỉnh này lần lượt được gán các phối trí Q^4 , Q^3 , Q^2 và Q^1 , như được thể hiện trong Bảng 6. Có thể thấy rằng, khoảng 70% silic đioxit trong môi trường phối trí (Q^3 , Q^2 và Q^1), do đó các nhóm hydroxyl là các nguyên tử gần nhất kế tiếp, và điều này còn hỗ trợ quan điểm rằng silic đioxit được phân tán tốt trên bề mặt titan đioxit. Do đó, tác giả sáng chế kết luận rằng việc sử dụng tiền chất silic đioxit hạt nano nhỏ và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp, như TMA-SiO₂ hoặc các hợp phần khác được mô tả ở đây làm cho silic đioxit được phân tán tốt trên bề mặt titan đioxit. Cụ thể, môi trường phối trí ưu tiên của các nguyên tử silic của chất mang titan đioxit thuộc sáng chế về cơ bản (ít nhất 50%) là các phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 , như được xác định bởi ²⁹Si CP-MASNMR. Một biểu thị quan trọng của sự khác biệt này về đặc tính của silic đioxit đó là silic đioxit được phân tán tốt có hiệu quả hơn nhiều, trên cơ sở khối lượng, hướng tới việc làm ổn định titan đioxit. Do đó, một lượng silic đioxit ít hơn là cần thiết để làm ổn định titan đioxit khi silic đioxit được phân tán tốt trên bề mặt titan đioxit.

Để đánh giá thêm đặc tính lớp phủ silic đioxit trên mẫu mới, lớp phủ này được đưa vào phân tích ảnh qua TEM, như được thể hiện trong Fig.7 mà bộc lộ rằng silic đioxit có mặt dưới dạng các vết được phân lập trên bề mặt titan đioxit anataza. Các vết thể hiện đặc điểm trong không gian hai chiều trong đó chiều dài thường nhỏ hơn 5nm trong khi chiều sâu (một khoảng cách khỏi bề mặt titan đioxit) thường nhỏ hơn 2nm.

Ví dụ 7

Ví dụ này thể hiện ưu thế về độ ổn định và hoạt tính của TiO₂: SiO₂: WO₃ theo tỉ lệ 90:4:6. Ví dụ này của sáng chế chứng tỏ lợi thế về độ ổn định và hoạt tính đối với các vật liệu được tạo ra theo các phương pháp của sáng chế. Huyền phù của sản phẩm được tạo ra từ hydrogel titan đioxit đã sulfat hóa được làm loãng bằng TiO₂ với lượng bằng 21,6% (tính theo trọng lượng). 208,3g huyền phù này được thêm vào bình thót cổ đáy tròn được trang bị máy khuấy. Huyền phù này được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C nhờ vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được duy trì ở nhiệt độ này trong suốt quá trình điều chế. (Theo phương án của sáng chế, huyền phù titan đioxit và thành phần silic

điôxit được sử dụng ở đây được trộn ở nhiệt độ $<80^{\circ}\text{C}$ và với độ pH $<8,5$. Hoặc, huyền phù titan điôxit và thành phần silic điôxit được sử dụng ở đây có thể được trộn tại nhiệt độ $<70^{\circ}\text{C}$ và với độ pH $<7,0$ với 3,4g amoni paratungstat (APT, 88% WO_3) sau đó được bổ sung và được cho phản ứng trong 30 phút. 22,2g tetrametylamoni silicat thuộc ví dụ 6 được bổ sung vào hỗn hợp này và hỗn hợp được để phản ứng trong thời gian 10 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,5 thông qua việc bổ sung NH_4OH (29%) đặc. Hỗn hợp này được cho phản ứng thêm 20 phút, và sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO_2 với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO_2 với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng). Vanadi oxit từ dung dịch MEA được kết tủa vào bột thu được, như trong các ví dụ từ 1 đến 3 ở trên, để tải trọng cuối là V_2O_5 với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) dựa trên tổng thành phần oxit. Một phần bột được làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong khí quyển mà chứa H_2O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng).

Ví dụ 8

Ví dụ này thể hiện ưu thế về độ ổn định và hoạt tính của TiO_2 : SiO_2 : WO_3 theo tỉ lệ 90:5:5. Ví dụ này còn chứng tỏ lợi thế về độ ổn định và hoạt tính đối với các vật liệu theo sáng chế. Huyền phù của sản phẩm được tạo từ hydrogel titan điôxit đã sulfat hóa được làm loãng với TiO_2 với lượng bằng 21,6% (tính theo trọng lượng). 208,3 huyền phù này được thêm vào bình thót cổ đáy tròn được trang bị máy khuấy. Huyền phù này được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C thông qua vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được duy trì ở nhiệt độ đó trong suốt quá trình điều chế. 2,8g amoni paratungstat (APT, 88% WO_3) sau đó được bổ sung và được để phản ứng trong 30 phút. 27,8g tetrametylamoni silicat (TMA- SiO_2 , 9% SiO_2) được bổ sung vào hỗn hợp và hỗn hợp được để phản ứng trong 10 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6, thông qua việc bổ sung NH_4OH (29%) đặc. Hỗn hợp này được để phản ứng thêm trong 20 phút, và sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO_2 với lượng bằng 90% tính theo trọng lượng, SiO_2

với lượng bằng 5% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 5% (tính theo trọng lượng). Vanadi oxit từ dung dịch MEA được kết tủa cho vào bột thu được như trong các ví dụ từ 1 đến 3 ở trên, để tải trọng cuối cùng là V_2O_5 với lượng bằng 2% tính theo trọng lượng trên tổng hợp phần oxit. Một phần bột đã làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong khí quyển chứa H_2O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng).

Để tạo thành một tập hợp cơ sở cho việc so sánh, 4 mẫu khác nhau của DT-58™ được tải vanadi oxit với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) như trên, và được gia hóa thủy nhiệt dưới các điều kiện của mẫu. Các kết quả từ bốn mẫu này sau đó được lấy trung bình.

Các vật liệu từ các ví dụ 7 và 8, cùng với các vật liệu đối chứng DT-58™, được phân tích bằng các phương pháp XRD, đo độ rỗng N_2 và hoạt tính DeNO_x , với các kết quả được thể hiện trong Bảng 7 bên dưới. Để đánh giá các vật liệu cho các ứng dụng DeNO_x , cho 0,1g mẫu chất xúc tác được gia hóa và được tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được khớp với mắt lưới 20/+40 nạp vào trong bình phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH_3 . Dòng chảy chứa 5% O_2 , 500ppm NH_3 , 500ppm NO, và 10% H_2O được cho đi qua chất xúc tác với vận tốc dòng chảy trong không gian là 650l/g.cat-giờ. Đối với mỗi vật liệu ở ví dụ 7 và 8, hai hoạt động DeNO_x được thực hiện. Tổng 10 hoạt động thu được trên bốn vật liệu đối chứng DT-58™. Các kết quả được báo cáo theo hai cách thức. Thứ nhất, sự chuyển hóa NO được báo cáo. Phương pháp thứ hai bao gồm tính toán "tốc độ" phản ứng. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu được rằng, phản ứng SCR thường được cho là bậc một đối với NO và bậc không đối với NH_3 , và dưới các điều kiện này, tốc độ phản ứng tỷ lệ với $-\ln(1-x)$, trong đó x là sự chuyển hóa phân đoạn (%chuyển hóa/100). Kiểm tra tốc độ phản ứng là phương pháp tốt hơn để so sánh các mẫu với các sự chuyển hóa cao. Các số liệu thống kê cơ bản được tính toán từ dữ liệu, và việc phân tích phương sai đã chứng tỏ rằng các vật liệu của sáng chế cho hoạt tính cao hơn và khác biệt đáng kể (giá trị "P" cho giả thuyết không $< 0,05$) so với các mẫu đối chứng.

Bảng 7. Mô tả đặc điểm của các mẫu bằng phương pháp XRD, phép đo độ rỗng N_2 và hoạt tính $DeNO_x$

		DT-58*	Ví dụ 7	Ví dụ 8
Pha XRD	% anataza	95,4	100,0	100,0
	% rutil	2,3	0,0	0,0
	% WO_3	2,3	0,0	0,0
Kích thước tinh thể- XRD (A)	Anataza	391	233	333
	Rutil	89	0	0
	WO_3	498	0	0
PSD N_2	Diện tích bề mặt BET m^2/g	34,9	47,5	30,6
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm^3/g	0,25	0,29	0,24
Chuyển hóa NO , %	250°C	19,4	26,7	31,5
	350°C	64,0	72,6	78,8
	450°C	73,1	80,2	82,4
Tỷ lệ NO , %	250°C	0,22	0,31	0,38
	350°C	1,04	1,30	1,57
	450°C	1,34	1,62	1,75

*Trung bình của 4 mẫu

Bảng 7 thể hiện rõ ràng các mẫu được tạo ra theo sáng chế (các ví dụ 7 và 8) duy trì phần pha anataza lớn hơn, chống lại sự kết tinh của vonfram oxit, và chống lại sự tăng sinh của tinh thể (tức là, chúng tỏ ít thiêu kết) so với các vật liệu nền. Hơn nữa, các vật liệu của sáng chế duy trì diện tích bề mặt lớn hơn và thể tích lỗ rỗng lớn hơn so với vật liệu đối chứng. Cuối cùng, các vật liệu được tạo ra theo sáng chế tỏ ra có hoạt tính xúc tác lớn hơn đối với phản ứng SCR.

Trong hai ví dụ dưới đây (ví dụ 9 và 10), sự thay đổi rõ rệt về độ ổn định và hoạt tính giữa các chất xúc tác được tạo ra bằng silic đioxit (keo) dạng hạt với vật liệu của sáng chế được chứng tỏ.

Ví dụ 9

Ví dụ này thể hiện vật liệu mới theo sáng chế được điều chế theo cách sau đây:

Huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit được sulfat hóa (chứa TiO_2 với lượng bằng 27%, sulfat với lượng bằng 7%, và H_2O) được làm loãng với nước để thu được chất làm phân tán TiO_2 với lượng bằng 21,7% (tính theo trọng lượng). 207,7g

chất làm phân tán này được gia nhiệt có khuấy trong 20 phút đến nhiệt độ 60°C, và 2,3g amoni paratungstat (APT-88% WO₃) sau đó được bổ sung vào với độ pH thấp. APT được cho phản ứng trong 20 phút. Sau đó bổ sung 44,4g silica tetrametylamoni (TMA) silicat (Alfa Aesar-SiO₂ với lượng bằng 9% tính theo trọng lượng) ở dạng có trọng lượng phân tử thấp, hòa tan được và để phản ứng trong 20 phút khác. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến khoảng 6,5 bằng cách bổ sung NH₄OH đặc (bước này có thể được thực hiện trước khi bổ sung WO₃). Huyền phù sau đó được lọc, được rửa để không còn amoni sulfat và sau đó được làm khô và được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ trong không khí. Hợp phần danh nghĩa của vật liệu nền này là SiO₂ với lượng bằng 8% (tính theo trọng lượng), WO₃ với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và TiO₂ với lượng bằng 88% (tỉ lệ TiO₂: SiO₂: WO₃ = 88:8:4).

Ví dụ 10

Ví dụ này thể hiện mẫu so sánh sử dụng silic đioxit keo dạng hạt truyền thống được tạo ra theo cách sau đây:

Huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit được sulfat hóa (27% TiO₂) được làm loãng với nước để thu được chất làm phân tán TiO₂ với lượng bằng 21,6% (tính theo trọng lượng). 203,7g chất làm phân tán này được gia nhiệt có khuấy đến nhiệt độ 60°C, và sau đó bổ sung 2,3g amoni paratungstat (APT-88% WO₃). APT được cho phản ứng trong 20 phút. Sau đó bổ sung 13,3g silic đioxit keo dạng hạt AS-30 (W. R. Grace- SiO₂ với lượng bằng 30% (tính theo trọng lượng)) và để phản ứng trong 20 phút. Sẽ được nhận ra bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, dạng silic đioxit keo này được làm ổn định với ion NH₄⁺ không giống với ion Na⁺, vì ion Na⁺ là chất độc xúc tác cho phản ứng SCR. Độ pH của hỗn hợp sau đó được điều chỉnh đến 6,5 bằng cách bổ sung NH₄OH đặc. Huyền phù này sau đó được lọc, được rửa, được làm khô và được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ trong không khí. Hợp phần danh nghĩa của vật liệu nền này là SiO₂ với lượng bằng 8% (tính theo trọng lượng), WO₃ với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và TiO₂ với lượng bằng 88%. Do đó, các vật liệu của cả hai ví dụ 9 và ví dụ 10 trên danh nghĩa có cùng tổng hợp phần (88:8:4-TiO₂:SiO₂:WO₃) trên cơ sở hợp phần oxit.

Hai vật liệu cơ sở này chứa titan đioxit, silic đioxit, và vonfram được bổ sung vanadi oxit để hợp phần mục tiêu chứa V₂O₅ với lượng bằng 2% (tính theo trọng

lượng). Vanadi oxit được bổ sung bằng cách thấm dung dịch MEA có tính kiềm. Các vật liệu đã được thấm sau đó được già hóa ở nhiệt độ cao trong môi trường thủy nhiệt (750°C trong 16 giờ trong 10% H₂O) để tạo ra sự già hóa tăng cường. Các mẫu đã già hóa được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, và các mẫu nhiễu xạ quan sát được được phân tích bằng phép phân tích Rietveld. Để đánh giá các vật liệu thuộc ví dụ 9 và ví dụ 10 cho các ứng dụng DeNO_x, cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác được già hóa và được tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khô với mắt lưới sàng -20/+40 nạp vào trong thiết bị phản ứng để xác định sự chuyển hóa của NO khi có mặt NH₃. Dòng chảy chứa 5% O₂, 500ppm NH₃, 500ppm NO, và 10% H₂O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ. Sự chuyển hóa NO và dữ liệu về tốc độ được báo cáo như mô tả ở trên.

Bảng 8. Đặc điểm các mẫu

		DT-58*	Ví dụ 9	Ví dụ 10
Pha XRD	% anataza	95,4	100,0	91,2
	% rutil	2,3	0,0	6,1
	% WO ₃	2,3	0,0	2,7
Kích thước tinh thể- XRD (A)	Anataza	391	200	1863
	Rutil	89	0	NM
	WO ₃	498	0	268
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	54,2	8,1
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,26	0,04
Chuyển hóa NO, %	250°C	19,4	20,1	8,4
	350°C	64,0	64,6	34,0
	450°C	73,1	70,8	33,2
Tỷ lệ No, %	250°C	0,22	0,22	0,09
	350°C	1,04	1,04	0,42
	450°C	1,34	1,23	0,40

*Trung bình của 4 mẫu

Các kết quả trong Bảng 8 một lần nữa lại chứng tỏ lợi ích vượt trội về độ ổn định pha anataza (và tính chịu thiêu kết) được cung cấp bởi các vật liệu của sáng chế, lợi ích về sự duy trì diện tích bề mặt được kết hợp với các vật liệu của sáng chế, và ưu điểm về hoạt tính được kết hợp với các vật liệu của sáng chế (ví dụ 9) so với mẫu được tạo bằng silic đioxit keo (ví dụ 10).

Chất xúc tác được già hóa và được tải vanadi oxit từ ví dụ 10 được đánh giá bằng cách sử dụng kính hiển vi SEM (Fig.8) và kính hiển vi TEM (Fig.9). Các ảnh thể hiện rõ ràng rằng sự có mặt của các hạt silic đioxit keo dạng hạt có đường kính khoảng 20nm phủ các hạt titan đioxit anataza-vanadi oxit đường kính nằm trong khoảng ~100 đến 200nm.

Ví dụ 11

Ví dụ này thể hiện phương án khác của sáng chế và nó bao gồm việc hòa tan silic đioxit dạng hạt sau đó kết tủa lại lớp phủ bề mặt silic đioxit lên trên titan đioxit nhờ xử lý thủy nhiệt tại pH cao. Huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit được sulfat hóa được làm loãng để lượng TiO_2 bằng 21,6% (tính theo trọng lượng). 833,3g huyền phù này được bổ sung vào bình thốt cổ đáy tròn mà được trang bị máy khuấy. Huyền phù này được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C thông qua vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được giữ ở nhiệt độ đó trong suốt quá trình điều chế. Sau đó bổ sung 13,6g amoni paratungstat (APT, 88% WO_3) và để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,0 thông qua việc bổ sung NH_4OH đặc (29%). 80g chất làm phân tán silica được hun khói (Cabot M-S, 10% SiO_2 trong nước DI) được bổ sung vào hỗn hợp này và hỗn hợp được để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 9,0 thông qua việc bổ sung NH_4OH đặc (29%), và huyền phù này được gia nhiệt nhờ hồi lưu trong 6 giờ. Sau đó huyền phù được làm lạnh chậm để kết tủa silic đioxit hòa tan, được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở hợp phần oxit là TiO_2 với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO_2 với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng) (90:4:6). Dưới các điều kiện này, độ phủ đơn lớp phân đoạn của silic đioxit trên titan đioxit là tốt nếu độ phủ nhỏ hơn 1,0. Vanadi oxit từ dung dịch MEA như trong các ví dụ từ 1 đến 3, ở trên, được kết tủa vào bột thu được, để tải trọng cuối cùng là V_2O_5 với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) dựa trên tổng thành phần oxit. Một phần bột đã được làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong không khí chứa H_2O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng).

Vật liệu chất xúc tác từ ví dụ 11 được phân tích bằng phương pháp XRD, đo độ

rỗng N₂ và hoạt tính DeNO_x và quan sát qua kính TEM. Để đánh giá vật liệu cho các ứng dụng DeNO_x, cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác được già hóa và được tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khô với mắt lưới sàng -20/+40 nạp vào trong bình phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH₃. Dòng chảy chứa 5% O₂, 500ppm NH₃, 500ppm NO, và 10% H₂O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 9.

Bảng 9. Đặc điểm các mẫu

		DT-58*	Ví dụ 11
Pha XRD	% anataza	95,4	100,0
	% rutil	2,3	0,0
	% WO ₃	2,3	0,0
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	391	309
	Rutil	89	0
	WO ₃	498	0
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	30,3
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,21
Chuyển hóa NO, %	250°C	19,4	30,6
	350°C	64,0	77,6
	450°C	73,1	83,5
Tỷ lệ No, %	250°C	0,22	0,36
	350°C	1,04	1,50
	450°C	1,34	1,80

*Trung bình của 4 mẫu

Các phân tích qua kính hiển vi TEM, như được thể hiện trong các hình vẽ Fig.10 và Fig.11, chỉ ra rằng, trong khi có một số hạt silic đioxit hình cầu còn lại không bị hòa tan hoàn toàn và được kết tủa lại, chúng có kích thước thường nhỏ hơn 5nm. Hầu hết, silica được hun khói phần lớn được hòa tan và được kết tủa lại trên bề mặt anataza dưới dạng một lớp phủ thô mà ở đó nó hiệu quả nhất để làm biến tính các tính chất bề mặt của titan đioxit nằm dưới.

Các kết quả này bộc lộ rằng lợi ích vượt trội về độ ổn định pha anataza (và tính chịu thiêu kết) được tạo ra bởi vật liệu của sáng chế, lợi ích về sự duy trì diện tích bề mặt được kết hợp với các vật liệu theo sáng chế, và ưu điểm về hoạt tính kết hợp với vật liệu theo sáng chế khi silic đioxit, dưới dạng hạt, được hòa tan và được phân bố lại

thành dạng hạt nano để cung cấp lớp phủ đồng đều trên bề mặt titan đioxit.

Ví dụ 12

Ví dụ này là một sự chứng tỏ khác về hiệu quả tốt của sự phân bố lại silic đioxit thông qua việc xử lý thủy nhiệt, chỉ trong trường hợp này nguồn ban đầu là silic đioxit thể keo. Huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit đã sulfat hóa được làm loãng để lượng TiO_2 là 21,6% (tính theo trọng lượng). 208,3g huyền phù này được bổ sung vào bình thốt cổ đáy tròn được trang bị máy khuấy. Huyền phù này được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C thông qua vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được giữ ở nhiệt độ đó trong suốt quá trình điều chế. Hỗn hợp này được bổ sung 6,7g chất làm phân tán silic đioxit keo AS-30 (W. R. Grace- SiO_2 với lượng bằng 30% (tính theo trọng lượng)) và được để phản ứng trong 30 phút. Sau đó bổ sung 3,4g amoni paratungstat (APT, 88% WO_3) và được để phản ứng trong 10 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,5 thông qua việc bổ sung NH_4OH (29%) đặc. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 9,0 thông qua việc bổ sung NH_4OH (29%) đặc, và huyền phù này được gia nhiệt hồi lưu trong 6 giờ. Sau đó hỗn hợp được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO_2 với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO_2 với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng) (90:4:6). Dưới các điều kiện này, độ phủ đơn lớp phân đoạn của silic đioxit trên titan đioxit là tốt nếu độ phủ nhỏ hơn 1,0. Vanadi oxit từ dung dịch MEA như trong các ví dụ từ 1 đến 3, ở trên, được kết tủa vào bột thu được để tải trọng cuối cùng là V_2O_5 với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) trên cơ sở toàn bộ thành phần oxit. Một phần bột đã làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong không khí chứa H_2O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng).

Vật liệu từ ví dụ 12 được phân tích bằng phương pháp XRD, đo độ rỗng N_2 và hoạt tính DeNO_x và quan sát qua kính TEM. Để đánh giá vật liệu của ví dụ 12 đối với các ứng dụng DeNO_x , cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác đã già hóa và đã tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khớp với mắt lưới sàng 20/+40 nạp vào trong thiết bị phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH_3 . Dòng chảy chứa 5% O_2 , 500ppm NH_3 , 500ppm NO, và 10% H_2O được đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng

chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 10 bên dưới được so sánh với chế phẩm có silic đioxit keo (nhưng không được xử lý thủy nhiệt, ví dụ 10). Các phân tích XRD và N₂ BET bộc lộ rằng vật liệu trong ví dụ 12 có độ ổn định pha anataza được nâng cao và tính chịu thiêu kết, trong khi các kết quả xúc tác thể hiện rằng vật liệu trong ví dụ 12 có hoạt tính xúc tác được cải thiện cũng như được kết hợp với sự phân bố lại thủy nhiệt của silic đioxit.

Bảng 10. Đặc điểm các mẫu

		Ví dụ 12	Ví dụ 10
Pha XRD	% anataza	91,6	91,2
	% rutil	6,6	6,1
	% WO ₃	1,8	2,7
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	562	1863
	Rutil	40	NM
	WO ₃	694	268
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	23,3	8,1
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,15	0,04
Chuyển hóa NO, %	250°C	31,0	8,4
	350°C	76,4	34,0
	450°C	79,9	33,2
Tỷ lệ No, %	250°C	0,37	0,09
	350°C	1,40	0,42
	450°C	1,60	0,40

*Trung bình của 4 mẫu

Ảnh qua kính TEM của vật liệu trong ví dụ 12 được thể hiện bên dưới trong Fig.12. Phép phân tích chỉ ra rằng, trong khi có một số hạt silic đioxit hình cầu còn lại không bị hòa tan hoàn toàn và được kết tủa lại (kích thước khoảng chừng nhỏ hơn hoặc bằng 10nm), phần nhiều, silic đioxit keo về cơ bản được hòa tan và được kết tủa lại trên bề mặt anataza dưới dạng một lớp phủ thô, không đều mà ở đó silic đioxit keo này có hiệu quả hơn trong việc biến tính các tính chất bề mặt của titan đioxit.

Ví dụ 13

Axit Silixic

Ví dụ này cung cấp phương án khác của sáng chế, trong đó silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp dưới dạng axit silixic được tạo ra nhờ sự trao đổi ion của natri silicat. Thứ nhất, dung dịch loãng (SiO_2 với lượng bằng 3% (tính theo trọng lượng)) của natri silicat được tạo ra bằng cách bổ sung 569g nước DI vào 71g natri silicat Philadelphia Quartz "N", với SiO_2 có lượng bằng 28,7% (tính theo trọng lượng). 650,7g phần nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh (Dowex 650C H-form) (như phần cơ bản nhận được) được cân lên. Một cách riêng rẽ, huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit đã sulfat hóa được làm loãng đến lượng TiO_2 bằng 21,6% tính theo trọng lượng. 1666,7g huyền phù này được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn được trang bị máy khuấy. Huyền phù này được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C nhờ vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được giữ ở nhiệt độ đó trong suốt quá trình điều chế. Nhựa trao đổi ion sau đó được bổ sung vào dung dịch natri silicat loãng có khuấy trộn tốt, và độ pH được giám sát. Một khi độ pH chỉ ra rằng phản ứng trao đổi ion đã hoàn thành ($\text{pH} < 3,0$), nhựa được lọc, và 533g axit silixic được bổ sung vào huyền phù titan đioxit. Hỗn hợp này được để phản ứng trong 20 phút. Sau đó hỗn hợp được bổ sung 27,3g amoni paratungstat (APT, 88% WO_3) và được để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,5 thông qua việc bổ sung NH_4OH (29%) đặc. Hỗn hợp sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO_2 với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO_2 với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng) (90:4:6). Vanadi oxit từ dung dịch MEA như trong các ví dụ từ 1 đến 3, ở trên, được kết tủa vào bột thu được để tải trọng cuối là V_2O_5 với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) dựa trên tổng thành phần oxit. Một phần của bột đã làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong không khí chứa H_2O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng). Để đánh giá các vật liệu trong ví dụ 13 cho các ứng dụng DeNO_x , cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác đã già hóa và đã tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khớp vào mắt lưới sàng - 20/+40 nạp vào trong bình phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH_3 . Dòng chảy chứa 5% O_2 , 500ppm NH_3 , 500 ppm NO, và 10% H_2O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ. Các mẫu đã già hóa sau đó được đánh giá bằng phương pháp XRD, N_2 PSD, sự chuyển hóa DeNO_x và

được so sánh với DT-58™ như được thể hiện trong Bảng 11.

Bảng 11. Mô tả các mẫu

		DT-58™	Ví dụ 13
Pha XRD	% anataza	95,4	100,0
	% rutil	2,3	0,0
	% WO ₃	2,3	0,0
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	391	286
	Rutil	89	0
	WO ₃	498	0
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	40,8
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,27
Chuyển hóa NO, %	250°C	19,4	29,6
	350°C	64,0	76,7
	450°C	73,1	83,0

*Trung bình của 4 mẫu

Có thể thấy rõ rằng vật liệu được điều chế theo sáng chế có độ ổn định pha anataza cao hơn, sự duy trì diện tích bề mặt (tính chịu thiêu kết) tốt hơn và hoạt tính đối với DeNO_x cao hơn so với DT-58™. Việc phân tích qua kính TEM của vật liệu trong ví dụ 13 được thực hiện, và các kết quả, được nêu bật trong các hình vẽ Fig.13 và Fig.14, bộc lộ rằng silic đioxit xuất hiện dưới dạng các vết hai chiều được phân bố tốt trên bề mặt titan đioxit. Có các hạt hiếm có kích thước ba chiều có thể nhận thấy như silic đioxit xuất hiện trong một số hình ảnh, nhưng những hạt này, hầu hết, có kích thước nhỏ hơn khoảng 5nm.

Ví dụ 14

Ví dụ này cung cấp phương án khác của sáng chế, trong đó silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp dưới dạng axit silixic được tạo ra nhờ sự trao đổi ion của natri silicat. Thứ nhất, dung dịch loãng (có SiO₂ với lượng bằng 3% (tính theo trọng lượng)) của natri silicat được điều chế bằng cách bổ sung 59,7g nước DI vào 7,0g Philadelphia Quartz "N" natri silicat, có SiO₂ với lượng bằng 28,7% (tính theo trọng lượng). 13,5g nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh (Dowex 650C H-form) (như phần cơ sở được nhận) được cân lên và được bổ sung vào cột kiểu dòng chảy qua. Một cách riêng rẽ, huyền phù tạo ra được làm từ hydrogel titan đioxit đã sulfat hóa được làm loãng đến

lượng TiO_2 là 21,6% (tính theo trọng lượng). 208,3g huyền phù này được bổ sung vào bình thốt cổ đáy tròn được trang bị máy khuấy. Huyền phù được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C thông qua vỏ gia nhiệt kiểm soát nhiệt độ, và được giữ ở nhiệt độ đó trong suốt quá trình điều chế. Sau đó để dung dịch natri silicat loãng với lượng bằng 66,7g đi qua cột để loại bỏ natri. Hỗn hợp này được để phản ứng trong 20 phút. Sau đó bổ sung 3,4g amoni paratungstat (APT, 88% WO_3) và để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,5 thông qua việc bổ sung NH_4OH (29%) đặc. Hỗn hợp sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI, và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO_2 với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO_2 với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO_3 với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng) (90:4:6). Hợp phần này, trước khi bổ sung vanadi oxit, có diện tích bề mặt N_2 là $221\text{m}^2/\text{g}$, và do đó silic đioxit có mặt với độ phủ đơn lớp phân đoạn là 0,3, tốt hơn là dưới 1 đơn lớp. Mẫu này được đánh giá nhờ sử dụng kính hiển vi TEM. Một mẫu y hệt được điều chế, ngoại trừ vonfram oxit được bổ sung trước silic đioxit, và mẫu này được phân tích bằng quang phổ ^{29}Si -CP-MASNMR. Các kết quả NMR được thể hiện trong Bảng 6 chứng tỏ rằng hầu hết silic đioxit có mặt trong mẫu có phối vị nhỏ hơn hoặc bằng Q^3 , là được mong đợi đối với silic đioxit được phân bố trong các vết hai chiều trên bề mặt titan đioxit. Ảnh qua kính TEM được thể hiện trong Fig.15 bộc lộ rằng silic đioxit có mặt dưới dạng vết có kích thước từ 1 đến 3nm phủ trên bề mặt tinh thể titan đioxit anataza, và không dễ thấy, các hạt ba chiều silic đioxit có thể được thấy có đường kính lớn hơn 5nm.

Vanadi oxit từ dung dịch MEA được kết tủa cho vào bột thu được như trong các ví dụ từ 1 đến 3, ở trên, để tải trọng cuối là V_2O_5 với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) trên tổng thành phần oxit. Một phần bột đã làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong không khí chứa H_2O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng). Để đánh giá các vật liệu trong ví dụ 14 cho các ứng dụng DeNO_x , cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác đã già hóa và đã tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khớp với mắt lưới sàng -20/+40 nạp vào thiết bị phản ứng để xác định sự chuyển hóa NO khi có mặt NH_3 . Dòng chảy chứa 5% O_2 , 500ppm NH_3 , 500ppm NO, và 10% H_2O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ. Các mẫu đã già hóa sau đó được đánh giá bằng

phương pháp XRD, N₂ PSD, và chuyển hóa DeNO_x và được so sánh lại với DT-58™ như được thể hiện trong Bảng 12.

Bảng 12. Đặc điểm các mẫu

		DT-58™	Ví dụ 14
Pha XRD	% anataza	95,4	100,0
	% rutil	2,3	0,0
	% WO ₃	2,3	01,0
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	391	336
	Rutil	89	0
	WO ₃	498	0
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	31,9
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,25
Tốc độ chuyển hóa NO	250°C	0,22	0,41
	350°C	1,13	1,67
	450°C	1,43	1,99

Có thể thấy rõ ràng rằng vật liệu được điều chế theo sáng chế có độ ổn định pha anataza cao hơn, sự duy trì diện tích bề mặt (tính chịu thiêu kết) tốt hơn và hoạt tính DeNO_x cao hơn so với DT- 58™.

Ví dụ 15

Ví dụ này nhằm thể hiện rằng các vật liệu khác nhau của giải pháp kỹ thuật đã biết là khác với các vật liệu của sáng chế. Cụ thể, tham chiếu đến Patent Mỹ số 4,221,768 cột 3, 4 (dòng 3), ví dụ 1, và US 2007/0129241 (đoạn 0026). Trong ví dụ này, silic đioxit keo dạng hạt được hợp nhất vào titan đioxit trong suốt quá trình kết tủa titan đioxit. Thứ nhất, 1169g nước được bổ sung vào cốc đông thủy tinh 4L, và cốc này được đặt vào trong bể đá để làm lạnh. Sau đó, 330g dung dịch TiOCl₂ (25,9% TiO₂) được bổ sung chậm có khuấy với nước lạnh, sao cho nhiệt độ của dung dịch không tăng quá 30°C, để tạo ra dung dịch TiO₂ 5,7%. 544,6g dung dịch này sau đó được để trong cốc đông thủy tinh 1L, và được khuấy mạnh. 4,33g silic đioxit keo Ludox AS-30 (W. R. Grace- có SiO₂ với lượng bằng 30% (tính theo trọng lượng)) được bổ sung chậm rãi vào hỗn hợp này. Sau đó NH₄OH (29%) đặc được bổ sung vào huyền phù này cho tới khi độ pH đạt tới 7. Huyền phù đã kết tủa được già hóa trong 2

giờ. Sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI và sau đó được làm khô ở nhiệt độ 105°C. Hợp phần danh nghĩa, trên cơ sở thành phần oxit, của bột này là SiO₂ với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng), và TiO₂ với lượng bằng 96% (tính theo trọng lượng). 27gm bột đã được làm khô (84,5% chất rắn) sau đó được tạo huyền phù trong 100g nước DI, được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C, và sau đó bổ sung 1,7g APT và để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 7,0, và hỗn hợp cuối được lọc và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO₂ với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO₂ với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO₃ với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng). Vanadi oxit từ dung dịch MEA được kết tủa cho vào bột thu được như trong các ví dụ từ 1 đến 3, do đó tải trọng cuối của vanadi oxit là 2% (tính theo trọng lượng) dựa trên tổng thành phần oxit. Một phần bột đã làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong không khí chứa H₂O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng). Để đánh giá các vật liệu trong ví dụ 15 cho các ứng dụng DeNO_x, cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác đã già hóa và đã tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khớp với mắt lưới sàng -20/+40 nạp vào trong thiết bị phản ứng để xác định sự chuyển hóa của NO khi có mặt NH₃. Dòng chảy chứa 5% O₂, 500ppm NH₃, 500ppm NO, và 10% H₂O được đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ. Các mẫu đã già hóa sau đó được đánh giá bằng phương pháp XRD, N₂ PSD, sự chuyển hóa DeNO_x và TEM, và được so sánh lại với DT-58™ như được thể hiện trong Bảng 13 và Fig.16.

Bảng 13. Đặc điểm các mẫu

		DT-58*	Ví dụ 15
Pha XRD	% anataza	95,4	90,0
	% rutil	2,3	9,0
	% WO ₃	2,3	1,0
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	391	935
	Rutil	89	1567
	WO ₃	498	190
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	10,2
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,07
Chuyển hóa NO, %	250°C	19,4	13,2
	350°C	64,0	46,3
	450°C	73,1	57,9

* trung bình của 4 mẫu

Các kết quả đã thể hiện rõ ràng rằng vật liệu so sánh trong ví dụ 15 (không được tạo ra từ silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc hạt nano cỡ nhỏ) rõ ràng có độ ổn định và hoạt tính thấp hơn so ngay cả với các mẫu đối chứng DT-58™. Hơn nữa, phân tích qua kính TEM (Fig.16 bộc lộ rằng silic đioxit tồn tại dưới dạng các hạt nhỏ ba chiều lớn (ví dụ, có kích thước >20nm và lên đến lớn hơn hoặc bằng 50nm).

Ví dụ 16

Phương án này tương tự với các phương án của giải pháp kỹ thuật đã biết trong đó silic đioxit được hợp nhất ở dạng hòa tan được trong kết tủa (xem, ví dụ 4,221,768 cột 3, dòng 36), ngoại trừ trong ví dụ này silicat TMA của sáng chế được sử dụng, như trong các ví dụ 7, 8 và 9. Trong ví dụ này, vật liệu được điều chế trong đó silic đioxit được hợp nhất lại trong bước kết tủa titan đioxit. Tuy nhiên, trong trường hợp này, silicat TMA được sử dụng làm nguồn silic đioxit, và dung dịch titanyl sulfat được sử dụng làm nguồn titan đioxit. Trước hết, 990g dung dịch titanyl sulfat (10,1% TiO₂, ~29% H₂SO₄) được thêm vào cốc đong 1L. Trong một cốc đong riêng biệt khác, 26,5g silicat TMA (có SiO₂ với lượng bằng 9% (tính theo trọng lượng), của Alfa Aesar) được làm loãng bằng 350ml nước DI. Trong bình thứ ba có vòi để loại bỏ liên tục huyền phù bị kết tủa, 150g nước được thêm vào, và bình này được khuấy. Dung dịch titanyl sulfat được bơm vào trong bình 3 với tốc độ bằng 20ml/phút, và dung dịch silicat TMA cũng được bơm vào trong bình 3 với tốc độ 10ml/phút. Hơn nữa, NH₄OH (29%) đặc cũng

được bơm vào trong bình 3 để duy trì độ pH=6,0 để kết tủa các oxit. Phần tràn từ bình 3 được thu lại trong cốc đong khác. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này biết rằng bình 3 là bình phản ứng dạng bể khuấy, dòng chảy liên tục. Một khi quá trình kết tủa các oxit hoàn thành, kết tủa sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI và sau đó được làm khô tại nhiệt độ 105°C. Hợp phần danh nghĩa, trên cơ sở thành phần oxit, của bột thu được là SiO₂ với lượng bằng 2,5% (tính theo trọng lượng), TiO₂ với lượng bằng 97,5% (tính theo trọng lượng).

Để 51,2gm bột khô (chất rắn 73%) được tạo huyền phù trong 122g nước DI, được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C, sau đó bổ sung 1,8g APT và được để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,5 và được cho phản ứng trong 20 phút. Hỗn hợp cuối được lọc và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO₂ với lượng bằng 93,5% (tính theo trọng lượng), SiO₂ với lượng bằng 2,5% (tính theo trọng lượng) và WO₃ với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) (93.5:2.5:4). Vanadi oxit từ dung dịch MEA như trong các ví dụ từ 1 đến 3 được kết tủa vào bột thu được, để tải trọng cuối cùng của vanadi oxit là 2% (tính theo trọng lượng) trên toàn bộ cơ sở thành phần oxit. Một phần bột đã được làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ đó trong 16 giờ trong không khí chứa H₂O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng). Để đánh giá các vật liệu trong ví dụ 16 cho các ứng dụng cho DeNO_x, cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác đã già hóa và đã tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khô với mắt lưới sàng -20/+40 nạp vào trong thiết bị phản ứng để xác định sự chuyển hóa của NO khi có mặt NH₃. Dòng chảy chứa 5% O₂, 500ppm NH₃, 500ppm NO, và 10% H₂O được cho đi qua chất xúc tác với tốc độ dòng chảy trong không gian là 650 l/g.cat-giờ. Các mẫu đã già hóa sau đó được đánh giá bằng các phương pháp XRD, N₂ PSD, sự chuyển hóa DeNO_x và được so sánh với DT-58™ như được thể hiện trong Bảng 14.

Các kết quả rõ ràng thể hiện rằng vật liệu được tạo ra dưới các điều kiện trong đó silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc hạt nano nhỏ được hợp thành trong suốt quá trình kết tủa titan đioxit có độ ổn định pha anataza, tính chịu thiêu kết thấp hơn và hoạt tính DeNO_x thấp hơn so với các vật liệu cơ sở. Được thể hiện trong Fig.17 là ảnh qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của chất xúc tác vanadi oxit thể hiện

rằng các cụm silic đioxit ba chiều lớn (>20 nm) không phân tán tốt trên bề mặt titan đioxit.

Bảng 14: Đặc điểm các mẫu

		DT-58*	Ví dụ 16
Pha XRD	% anataza	95,4	82,3
	% rutil	2,3	14,8
	% WO ₃	2,3	2,9
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	391	1456
	Rutil	89	1994
	WO ₃	498	353
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	12,0
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,05
Chuyển hóa NO, %	250°C	19,4	12,2
	350°C	64,0	50,0
	450°C	73,1	55,8

* trung bình của 4 mẫu

Ví dụ 17

Phương án này tương tự như ví dụ 16, chỉ có chế phẩm cuối cùng là có tỉ lệ TiO₂, SiO₂, WO₃ bằng 90:4:6 (tính theo % trọng lượng) trước khi bổ sung vanadi oxit. Trong ví dụ này, vật liệu được điều chế trong đó silic đioxit được hợp nhất trong suốt quá trình kết tủa titan đioxit. Trước hết, 891g dung dịch titanyl sulfat (10,1% TiO₂, ~29% H₂SO₄) được bổ sung vào cốc đong 1L. Trong một cốc đong riêng biệt khác, 44,4g silicat TMA (có SiO₂ với lượng bằng 9% (tính theo trọng lượng), của Alfa Aesar) được làm loãng bằng 400ml nước DI. Trong bình thứ ba có vòi để loại bỏ liên tục huyền phù bị kết tủa, 150g nước được bổ sung, và bình này được khuấy. Dung dịch titanyl sulfat được bơm vào trong bình 3 với tốc độ 20ml/phút, và dung dịch TMA silicat cũng được bơm vào trong bình 3 với tốc độ 10ml/phút. Hơn nữa, NH₄OH (29%) đặc cũng được bơm vào bình 3 để duy trì độ pH=6,0 để kết tủa các oxit. Phần tràn từ bình 3 được thu lại trong cốc đong khác. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cũng biết rằng bình 3 là một thiết bị phản ứng dạng bể khuấy, dòng chảy liên tục. Một khi quá trình kết tủa các oxit được hoàn thành, kết tủa sau đó được lọc, được rửa bằng nước DI và sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 105°C. Hợp phần danh nghĩa, trên cơ sở thành phần oxit, của bột thu được là SiO₂ với lượng là 4,3% (tính theo trọng lượng),

TiO₂ với lượng bằng 96,7% (tính theo trọng lượng).

Tất cả bột đã làm khô sau đó được tạo huyền phù trong khoảng xấp xỉ 150g nước DI, được gia nhiệt đến nhiệt độ 60°C, và 6,8g APT sau đó được thêm vào và được để phản ứng trong 20 phút. Độ pH sau đó được điều chỉnh đến 6,5 và được để phản ứng trong 20 phút. Hỗn hợp cuối được lọc và được làm khô ở nhiệt độ 105°C và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Hợp phần danh nghĩa cuối cùng của sản phẩm này trên cơ sở thành phần oxit là TiO₂ với lượng bằng 90% (tính theo trọng lượng), SiO₂ với lượng bằng 4% (tính theo trọng lượng) và WO₃ với lượng bằng 6% (tính theo trọng lượng). Vanadi oxit từ dung dịch MEA được kết tủa cho vào bột thu được như trong các ví dụ từ 1 đến 3, để tải trọng cuối của vanadi oxit là 2% (tính theo trọng lượng) dựa trên tổng thành phần oxit. Một phần bột đã làm khô sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 750°C và được giữ ở nhiệt độ này trong 16 giờ trong khí quyển chứa H₂O với lượng bằng 10% (tính theo trọng lượng). Để đánh giá vật liệu trong ví dụ 17 cho các ứng dụng DeNO_x, cho 0,1g từng mẫu chất xúc tác đã già hóa và đã tải vanadi oxit đã được hóa hạt và được làm khớp với mắt lưới -20/+40 nạp vào trong bình phản ứng để xác định sự chuyển hóa của NO khi có mặt NH₃. Dòng chảy chứa 5% O₂, 500ppm NH₃, 500ppm NO, và 10% H₂O được cho đi qua chất xúc tác với vận tốc dòng chảy trong không gian là 650l/g.cat-giờ. Các mẫu đã già hóa sau đó được đánh giá bởi các phương pháp XRD, N₂ PSD, sự chuyển hóa DeNO_x và được so sánh lại với DT-58™ như được thể hiện trong Bảng 15.

Bảng 15: Đặc điểm các mẫu

		DT-58*	Ví dụ 17
Pha XRD	% anataza	95,4	94,5
	% rutil	2,3	3,9
	% WO ₃	2,3	1,6
Kích thước tinh thể-XRD (A)	Anataza	391	748
	Rutil	89	795
	WO ₃	498	180
PSD N ₂	Diện tích bề mặt BET m ² /g	34,9	18,2
	Thể tích lỗ rỗng BJH cm ³ /g	0,25	0,05
Chuyển hóa NO, %	250°C	19,4	12,2
	350°C	64,0	50,0
	450°C	73,1	55,8

* trung bình của 4 mẫu

Các kết quả thể hiện rõ ràng rằng vật liệu được làm trong đó silic đioxit tan được được kết hợp trong suốt lúc kết tủa titan đioxit có độ ổn định pha anataza thấp hơn, tính chịu thiêu kết thấp hơn và hoạt tính DeNO_x thấp hơn.

Ví dụ 18

Phương án này giải thích tác dụng của nhiệt độ nung khô lên hoạt tính xúc tác DeNO_x của các vật liệu của sáng chế. Các chất xúc tác đối chứng DT-58™ được nạp V₂O₅ với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) như được mô tả trong ví dụ 8 được sử dụng làm chuẩn. Chế phẩm với tỉ lệ TiO₂:SiO₂:WO₃ là 90:4:6 của sáng chế, như được điều chế trong ví dụ 13 (phương thức theo mẻ) và ví dụ 14 (phương thức liên tục) được nạp V₂O₅ với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) như mô tả trong các ví dụ đó. Chế phẩm với tỉ lệ TiO₂: SiO₂: WO₃ là 88:8:4 của sáng chế, như được điều chế trong ví dụ 9, cũng được nạp V₂O₅ với lượng bằng 2% (tính theo trọng lượng) như mô tả ở trên. Các vật liệu này sau đó được để ở các nhiệt độ cao (được nung khô) trong khoảng nhiệt độ từ 500°C đến 850°C, và tốc độ của hoạt tính xúc tác DeNO_x được đo như trong ví dụ 17. Dữ liệu của các kết quả được làm phù hợp bằng phép hồi quy về các hàm đa thức, và các đường cong được làm phù hợp được thể hiện trong Fig.18. Fig.18 giải thích rằng để thu được hoạt tính tối đa cho các vật liệu chất xúc tác vanadi oxit của sáng chế, cụ thể hoạt tính là lớn hơn so với hoạt tính DT-58™ đối chứng, các vật liệu chất xúc tác vanadi oxit trước tiên phải được để ở nhiệt độ cao, cụ thể, nhiệt độ

vượt quá 650°C.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Sáng chế đề cập đến, theo một phương án thực hiện, các chế phẩm chứa titan đioxit anataza, trong đó titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit được cung cấp dưới dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc hạt nano nhỏ. Hơn nữa, sáng chế đề cập đến việc sử dụng các chế phẩm silic đioxit-titan đioxit này làm các chất mang xúc tác, cụ thể kết hợp với vanadi oxit và vonfram oxit được thêm vào, để khử xúc tác chọn lọc dựa trên vanadi oxit các DeNO_x từ các động cơ tiết kiệm nhiên liệu (diezen). Sáng chế còn đề cập đến các phương pháp sản xuất các chất mang titan đioxit-vonfram oxit hoặc titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit này, và các chất xúc tác gốc vanadi oxit mà chứa các chất mang titan đioxit-vonfram đioxit hoặc titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit, và các phương pháp sản xuất các chất xúc tác vanadi oxit, và sáng chế đề cập đến các thiết bị xúc tác chứa các chất xúc tác vanadi oxit này.

Thành phần cụ thể trong thực tế của chất mang xúc tác silic đioxit-titan đioxit-vonfram oxit hoặc silic đioxit-titan đioxit phụ thuộc vào các yêu cầu của ứng dụng xúc tác cụ thể. Theo một chế phẩm ưu tiên, sáng chế gồm có chất mang xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit mà chứa các hạt bao gồm TiO_2 với lượng > 90% (tính theo trọng lượng chất khô) và SiO_2 với lượng < 10% (tính theo trọng lượng). Theo chế phẩm ưu tiên khác, sáng chế gồm có chất mang xúc tác titan đioxit-vonfram oxit được làm ổn định bằng silic đioxit với lượng > 85% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 10% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 10% (tính theo trọng lượng chất khô). Hoặc, theo một phương án thực hiện, trong đó ứng dụng yêu cầu độ ổn định nhiệt đặc biệt tốt, chất mang xúc tác chứa TiO_2 với lượng > 85% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 5,0% đến 9,0% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3,0% đến 7,0% (tính theo trọng lượng chất khô). Cụ thể hơn, chất mang chất xúc tác ổn định này chứa TiO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 87% đến 89% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 7% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 5% (tính theo trọng lượng chất khô). Theo một phương án được ưu tiên, chất mang xúc tác chứa TiO_2 với lượng nằm trong khoảng 88% ($\pm 0,5\%$)

(tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng bằng khoảng 8% ($\pm 0,5\%$) (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng bằng khoảng 4% ($\pm 0,5\%$) (tính theo trọng lượng chất khô). Theo một phương án, % trọng lượng của WO_3 là nhỏ hơn % trọng lượng của SiO_2 . Theo một phương án thực hiện, chất mang xúc tác có diện tích bề mặt mới ít nhất là $80\text{m}^2/\text{gm}$, và ưu tiên hơn ít nhất là $100\text{m}^2/\text{gm}$.

Theo phương án khác trong đó ứng dụng yêu cầu hoạt tính xúc tác đặc biệt tốt, chất mang chất xúc tác chứa TiO_2 với lượng $> 85\%$ (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3,0% đến 8,0% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 4,0% đến 9,0% (tính theo trọng lượng chất khô). Cụ thể hơn, chất mang xúc tác có hoạt tính này chứa TiO_3 với lượng $> 87\%$ (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 6% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 4% đến 8% (tính theo trọng lượng chất khô). Theo một phương án thực hiện ưu tiên, chất mang xúc tác chứa TiO_2 với lượng bằng khoảng 90% ($\pm 0,5\%$) (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng bằng khoảng 4% ($\pm 0,5\%$) (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng bằng khoảng 6% ($\pm 0,5\%$) (tính theo trọng lượng chất khô). Theo một phương án thực hiện, % trọng lượng của WO_3 là lớn hơn so với % trọng lượng của SiO_2 . Theo một phương án thực hiện, chất mang xúc tác có diện tích bề mặt mới ít nhất là $80\text{m}^2/\text{gm}$, và ưu tiên hơn ít nhất là $100\text{m}^2/\text{gm}$.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, thành phần TiO_2 của vật liệu mang chất xúc tác được sử dụng ở đây về cơ bản có diện tích bề mặt $< 400\text{m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ rỗng $< 0,40\text{ cm}^3/\text{g}$.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, huyền phù titan đioxit và thành phần silic đioxit được sử dụng ở đây được trộn ở nhiệt độ $< 80^\circ\text{C}$ và tại độ pH $< 8,5$. Hoặc, huyền phù titan đioxit và thành phần silic đioxit được sử dụng ở đây có thể được trộn ở nhiệt độ $< 70^\circ\text{C}$ và tại độ pH $< 7,0$.

Theo phương án thực hiện khác, sáng chế đề cập chất xúc tác vanadi oxit gồm có chất mang xúc tác vonfram oxit-titan đioxit hoặc titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit mới được mô tả ở đây có một lượng vanadi oxit (V_2O_5) được đặt vào. Trong chất xúc tác vanadi oxit, ưu tiên V_2O_5 có lượng từ 0,5% đến 3% đến 5% (tính theo trọng lượng chất khô). Sáng chế hơn nữa đề xuất các thiết bị xúc tác cho khí thải

từ động cơ diezen chứa các chất xúc tác vanadi oxit được mô tả ở đây. Các vật liệu vanadi oxit của sáng chế có thể còn được xử lý bằng cách nung khô (thiêu kết) ở nhiệt độ $\geq 650^{\circ}\text{C}$ để làm tăng hoạt tính xúc tác DeNO_x của chúng.

Hơn nữa, các thiết bị xúc tác mới này có thể được sử dụng được đặt ngược chiều hoặc xuôi chiều với bộ lọc bụi dầu diezen (DPF) trong hệ thống kiểm soát khí thải từ động cơ diezen. Trong hệ ngược chiều, thiết bị xúc tác nằm giữa động cơ và DPF, và trong hệ xuôi chiều, DPF nằm giữa động cơ và thiết bị xúc tác.

Được sử dụng ở đây, thuật ngữ “chất mang titan đioxit-silic đioxit” được dùng ở đây có cùng nghĩa là “chất mang titan đioxit được làm ổn định bằng silic đioxit”, và trong đó thuật ngữ “chất mang silic đioxit- titan đioxit- vonfram oxit” được nhằm để cùng có nghĩa là “chất mang titan đioxit- vonfram oxit được làm ổn định bằng silic đioxit”.

Một cách ưu tiên, hầu hết các hạt silic đioxit trong các hạt chất mang titan đioxit được làm ổn định có đường kính $< 5\text{nm}$, và ưu tiên hơn có đường kính $< 4\text{nm}$ và ưu tiên hơn nữa có đường kính $< 3\text{nm}$, và ưu tiên hơn nữa có đường kính $< 2\text{nm}$, và/hoặc gồm có các trọng lượng phân tử thấp (ví dụ, $\text{MW} < 100.000$, có hoặc không có các hạt mà có hoặc không có V_2O_5 được bố trí ở trên đó).

Trong đó các hạt chất mang titan đioxit-silic đioxit chứa V_2O_5 , V_2O_5 ưu tiên có lượng từ 0,5% đến 3,0% (tính theo trọng lượng chất khô) của vật liệu chất mang.

Sự phân bố các dạng WO_3 và SiO_2 trên bề mặt của chất mang titan đioxit cũng đóng vai trò tối ưu hóa hoạt tính của chất xúc tác vanadi oxit đối với DeNO_x . Do đó, khi các chất xúc tác được tạo mới, tức là, khi các oxit của silic đioxit và vonfram được thêm vào được kết tủa trước tiên và trước khi xử lý ở nhiệt độ cao, độ phủ đơn lớp phân đoạn là nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 1,0.

Như đã chỉ ra, việc làm ổn định vật liệu chất mang titan đioxit bằng silic đioxit gồm bước xử lý titan đioxit bằng silic đioxit dưới dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc hạt nano nhỏ, như tetra(alkyl)amoni silicat (ví dụ, tetrametylamoni silicat) hoặc tetraethylorthosilicat (TEOS). Các ví dụ khác của các tiền chất silic đioxit dạng hạt nano nhỏ và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp có thể được sử dụng trong sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn đối với các dung dịch có nước của các silic halogenua

(cụ thể, SiX_4 khan, trong đó $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{hoặc I}$), các silic alkoxit (cụ thể, Si(OR)_4 , trong đó ví dụ $\text{R} = \text{metyl}, \text{etyl}, \text{isopropyl}, \text{propyl}, \text{butyl}, \text{iso-butyl}, \text{see-butyl}, \text{tert-butyl}, \text{pentyl}, \text{hexyl}, \text{octyl}, \text{nonyl}, \text{dexyl}, \text{undexyl}, \text{và dodexyl}$), các hợp chất silic hữu cơ khác như hexametyldisilazan, các muối của axit flo-silixic như amoni hexaflosilicat $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$, các dung dịch amoni silicat bậc bốn (ví dụ, $(\text{NR}_4)_n, (\text{SiO}_2)_n$, trong đó $\text{R} = \text{H}$, hoặc các alkyl như được liệt kê ở trên, và khi $n = 0, 1, 2$), các dung dịch natri và kali silicat ngậm nước ($\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{K}_2\text{SiO}_3$, và MSiO_3 trong đó M là Na hoặc K với lượng khác nhau theo tỉ lệ với Si), axit silixic (Si(OH)_4) được tạo ra bằng sự trao đổi ion của bất cứ dạng cation nào của silic đioxit được liệt kê ở đây sử dụng nhựa trao đổi ion có tính axit (ví dụ, sự trao đổi ion của các dung dịch kiềm silicat hoặc các dung dịch amoni silicat bậc bốn). Trong các phương án ưu tiên, titan đioxit được sử dụng ở đây không được tạo ra khi có mặt ure.

Mặc dù sáng chế và những thuận lợi của nó được mô tả chi tiết, nhưng cần hiểu rằng những thay đổi, biến đổi, và sự thay thế khác nhau có thể được thực hiện mà không tách rời khỏi tinh thần và phạm vi của sáng chế như được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo. Hơn nữa, phạm vi của sáng chế không nhằm giới hạn các phương án cụ thể của quy trình, các hạng mục sản xuất, các hợp phần vật chất, các phương thức, các phương pháp và các bước được mô tả trong phần mô tả. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng, từ phần bộc lộ sáng chế, sẽ dễ dàng hiểu các quy trình, các hạng mục sản xuất, các hợp phần vật chất, các phương thức, các phương pháp hoặc các bước hiện có hoặc sau đó được phát triển để về cơ bản thực hiện những chức năng tương tự hoặc về cơ bản đạt được kết quả tương tự như các phương án tương ứng được mô tả ở đây mà có thể được sử dụng theo sáng chế. Theo đó, các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo nhằm bao gồm các quy trình, các hạng mục sản xuất, các hợp phần vật chất, các phương thức, các phương pháp, hoặc các bước nằm trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ này.

Các tài liệu tham khảo bao gồm các công bố và các đơn yêu cầu cấp patent được trích dẫn ở đây được đưa vào phần mô tả này để tham khảo toàn bộ nội dung của các tài liệu tham khảo đó.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Vật liệu mang chất xúc tác bao gồm:**

các hạt titan đioxit anataza chứa TiO_2 với lượng $\geq 85\%$ (tính theo trọng lượng chất khô) và SiO_2 với lượng $\leq 10\%$ (tính theo trọng lượng chất khô), trong đó SiO_2 ở dạng được chọn từ nhóm chỉ bao gồm: các oligome có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử < 100.000 , các hạt nano có đường kính $< 5\text{nm}$, và các hỗn hợp của chúng, và có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi vật liệu mang chất xúc tác được thiêu kết; và trong đó vật liệu mang chất xúc tác này là hữu ích cho việc khử NO_x có xúc tác.

2. Vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 1, trong đó vật liệu này còn bao gồm WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 10% (tính theo trọng lượng chất khô).

3. Vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 2, trong đó diện tích bề mặt được đo theo phương pháp của Brunauer, Emmett và Teller (BET) ít nhất là $80\text{m}^2/\text{gm}$.

4. Vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 1, trong đó vật liệu này còn bao gồm TiO_2 với lượng $\geq 85\%$ (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9%, và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô).

5. Vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ít nhất 50% nguyên tử silic của SiO_2 ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 .

6. Vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SiO_2 có các vết có độ sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân bố lại như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua.

7. Vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 1, trong đó TiO_2 không được tạo ra khi có mặt ure.

8. Chất xúc tác vanadi oxit, trong đó chất xúc tác này bao gồm vật liệu mang chất xúc tác theo điểm 2 có V_2O_5 được bố trí trên đó.

9. Chất xúc tác vanadi oxit theo điểm 8, trong đó chất xúc tác này chứa V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% (tính theo trọng lượng chất khô).

10. Chất xúc tác vanadi oxit theo điểm 8, trong đó V_2O_5 có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi thiêu kết.

11. Chất xúc tác vanadi oxit theo điểm 8, trong đó chất xúc tác này được thiêu kết ở nhiệt độ $\geq 650^\circ\text{C}$.

12. Thiết bị xúc tác cho khí thải động cơ điezen bao gồm chất xúc tác vanadi oxit theo điểm 8.

13. Hệ thống kiểm soát khí thải động cơ điezen, trong đó hệ thống này bao gồm:

thiết bị xúc tác cho khí thải động cơ điezen theo điểm 12; và

bộ lọc bụi dầu điezen, và trong đó thiết bị xúc tác cho khí thải động cơ điezen được đặt xuôi chiều hoặc ngược chiều với bộ lọc bụi dầu điezen.

14. Phương pháp xúc tác sự chuyển hóa các nitơ oxit thành khí N_2 , trong đó phương pháp này bao gồm bước: cho các khí thải của động cơ chứa NO_x tiếp xúc với chất xúc tác vanadi oxit theo điểm 8 có chất khử được bổ sung để tạo ra N_2 và H_2O .

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó chất khử là NH_3 và/hoặc ure.

16. Phương pháp theo điểm 14, trong đó chất xúc tác vanadi oxit chứa V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 3% (tính theo trọng lượng chất khô).

17. Phương pháp theo điểm 14, trong đó các khí thải động cơ được cho đi qua bộ lọc bụi dầu điezen trước hoặc sau khi được tiếp xúc với chất xúc tác vanadi oxit.

18. Phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra huyền phù chứa TiO_2 ;

kết hợp huyền phù TiO_2 với (1) dung dịch tiền chất silic oxit chứa SiO_2 , trong đó SiO_2 ở dạng được chọn từ nhóm chỉ bao gồm: các oligome có trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử < 100.000 , các hạt nano có đường kính $< 5\text{nm}$, và các hỗn hợp của chúng, và với (2) WO_3 để tạo thành hỗn hợp $TiO_2-WO_3-SiO_2$; trong đó dung dịch tiền chất silic oxit được kết hợp với huyền phù TiO_2 trước, sau hoặc trong khi WO_3 được kết hợp với huyền phù TiO_2 ; và

rửa và thiêu kết hỗn hợp $TiO_2-WO_3-SiO_2$ để tạo thành vật liệu mang titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó vật liệu mang titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit, bao gồm TiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 86% đến 94% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 7% (tính theo trọng lượng chất khô); và trong đó vật liệu mang titan đioxit chủ yếu có diện tích bề mặt ít nhất bằng $80\text{m}^2/\text{gm}$ trước khi thiêu kết.

20. Phương pháp theo điểm 18, trong đó TiO_2 của huyền phù bao gồm các hạt titan hydroxit, titan oxy-hydroxit hoặc titan đioxit được tạo ra.

21. Phương pháp theo điểm 18, trong đó TiO_2 của huyền phù không được tạo ra khi có mặt ure.

22. Phương pháp theo điểm 18, trong đó ít nhất 50% nguyên tử silic của dung dịch tiền chất silic oxit ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 .

23. Phương pháp theo điểm 18, trong đó dung dịch tiền chất silic oxit chứa dung dịch tetra(alkyl)amoni silicat hoặc axit silixic.

24. Phương pháp theo điểm 18, trong đó SiO_2 có các vết có độ sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân bố lại như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua.

25. Phương pháp theo điểm 18, trong đó phương pháp này bao gồm bước kết hợp hỗn hợp TiO_2 - WO_3 - SiO_2 với V_2O_5 để tạo thành chất xúc tác vanadi oxit.

26. Phương pháp theo điểm 25, trong đó chất xúc tác vanadi oxit chứa V_2O_5 với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 3% (tính theo trọng lượng chất khô).

27. Phương pháp theo điểm 25, trong đó V_2O_5 của chất xúc tác vanadi oxit có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi thiêu kết.

28. Phương pháp theo điểm 25, trong đó phương pháp này bao gồm bước bổ sung là bước thiêu kết chất xúc tác vanadi oxit ở nhiệt độ $\geq 650^\circ\text{C}$.

29. Phương pháp sản xuất vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra huyền phù TiO_2 chứa các hạt TiO_2 ;

tạo ra nguồn silic oxit dạng hạt;

kết hợp huyền phù TiO_2 với nguồn silic oxit dạng hạt để tạo thành hỗn hợp TiO_2 - SiO_2 ; và

điều chỉnh hỗn hợp TiO_2 - SiO_2 đến độ pH < 8,5 và nhiệt độ < 80°C, trong đó nguồn silic oxit dạng hạt được hòa tan và được kết tủa lại trên các hạt TiO_2 để tạo thành vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit.

30. Phương pháp theo điểm 29, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước kết hợp vật liệu mang chất xúc tác titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit với WO_3 để tạo thành vật liệu mang chất xúc tác vonfram titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit.

31. Phương pháp theo điểm 30, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước rửa và thiêu kết vật liệu mang chất xúc tác vonfram titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit.

32. Phương pháp theo điểm 30, trong đó vật liệu mang chất xúc tác vonfram titan đioxit được làm ổn định bằng silic oxit bao gồm TiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 86% đến 94% (tính theo trọng lượng chất khô), SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 9% (tính theo trọng lượng chất khô), và WO_3 với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 7% (tính theo trọng lượng chất khô); và trong đó vật liệu mang titan đioxit chủ yếu có diện tích bề mặt ít nhất là 80m²/gm trước khi thiêu kết.

33. Phương pháp theo điểm 29, trong đó các hạt TiO_2 của huyền phù TiO_2 bao gồm các hạt titan hydroxit, titan oxy-hydroxit hoặc titan đioxit được tạo thành.

34. Phương pháp theo điểm 29, trong đó các hạt TiO_2 của huyền phù TiO_2 không được tạo ra khi có mặt ure.

35. Phương pháp theo điểm 29, trong đó ít nhất 50% nguyên tử silic của hỗn hợp TiO_2 - SiO_2 , sau khi hòa tan, ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 .

36. Phương pháp theo điểm 29, trong đó SiO_2 trên các hạt TiO_2 có các vết có độ sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân bố lại SiO_2 như được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua.

37. Phương pháp theo điểm 30, trong đó phương pháp này bao gồm bước kết hợp hỗn hợp TiO_2 - WO_3 - SiO_2 với V_2O_5 để tạo thành chất xúc tác vanadi oxit.

38. Phương pháp theo điểm 37, trong đó chất xúc tác vanadi oxit chứa V_2O_5 với lượng

nằm trong khoảng từ 0,5% đến 3% (tính theo trọng lượng chất khô).

39. Phương pháp theo điểm 37, trong đó V_2O_5 của chất xúc tác vanadi oxit có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi thiêu kết.

40. Phương pháp theo điểm 37, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung là bước thiêu kết chất xúc tác vanadi oxit ở nhiệt độ $\geq 650^\circ\text{C}$.

Tác dụng của nhiệt độ nung khô, vanadi oxit với lượng bằng 3% tính theo trọng lượng

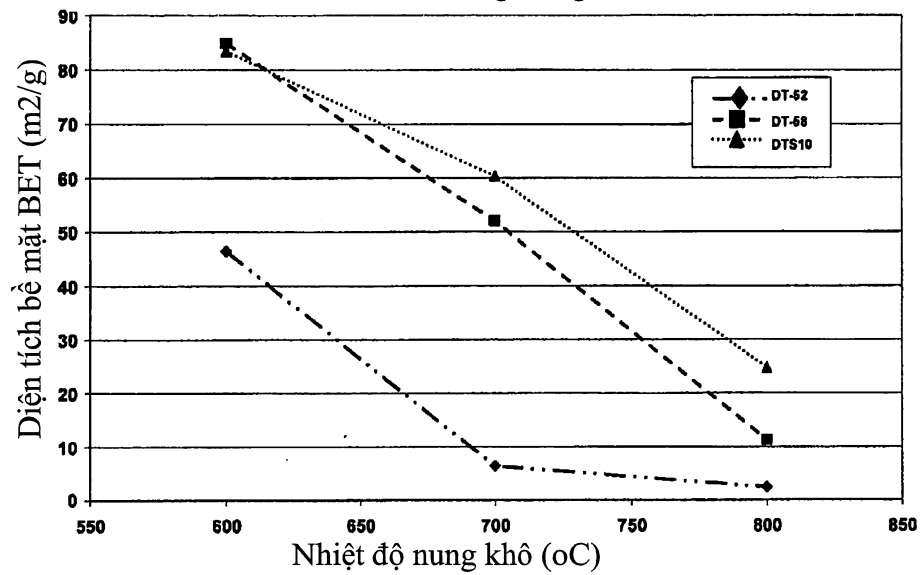


Fig.1

Tác dụng của nhiệt độ nung khô, vanadi oxit với lượng bằng 3% tính theo trọng lượng

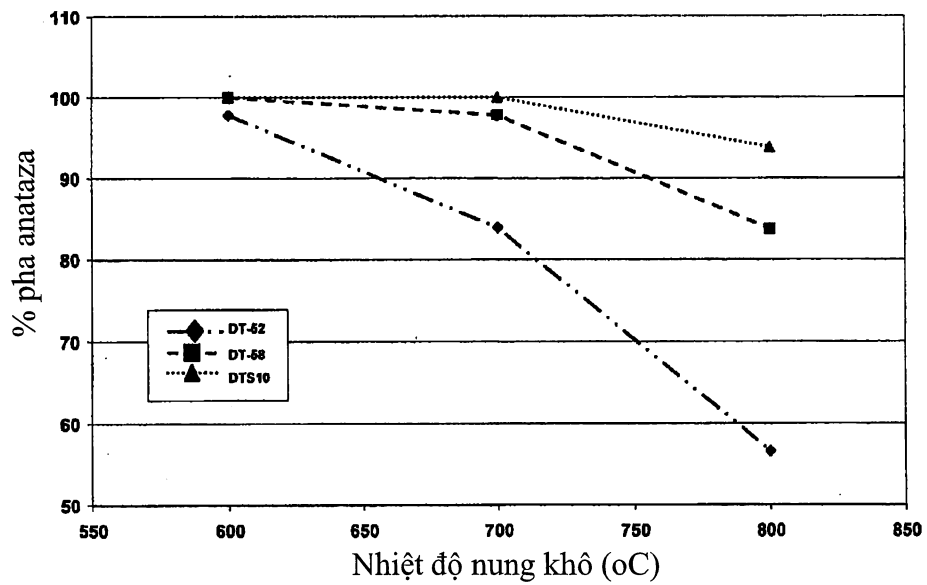


Fig.2

Tác dụng của nhiệt độ nung khô, vanadi oxit với lượng bằng 1% tính theo trọng lượng

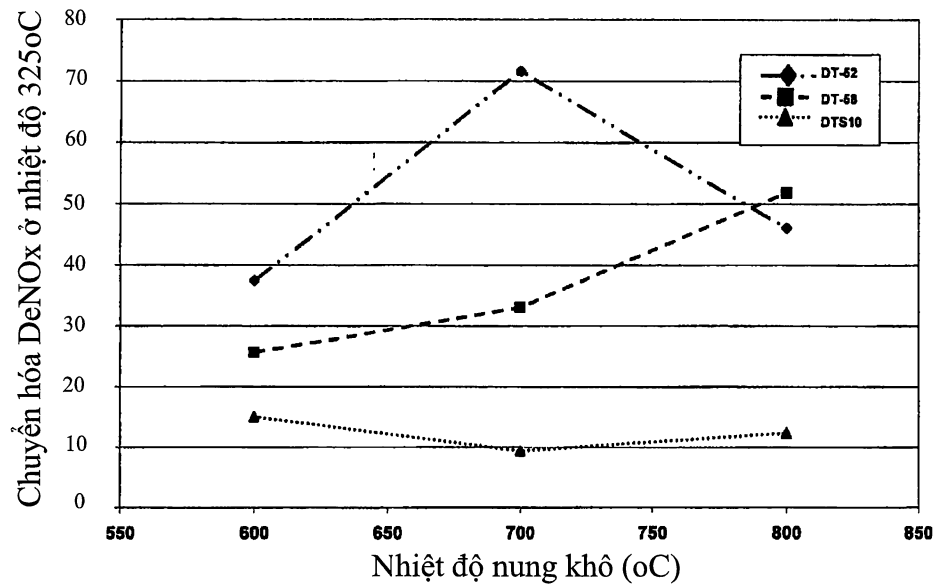


Fig.3

Tác dụng của nhiệt độ nung khô, vanadi oxit với lượng bằng 4% tính theo trọng lượng

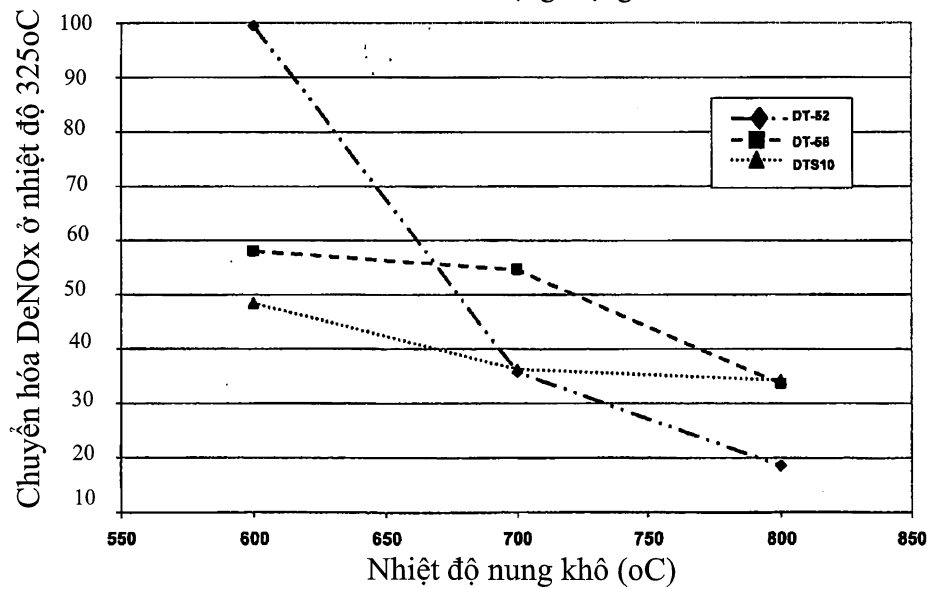


Fig.4

3/10

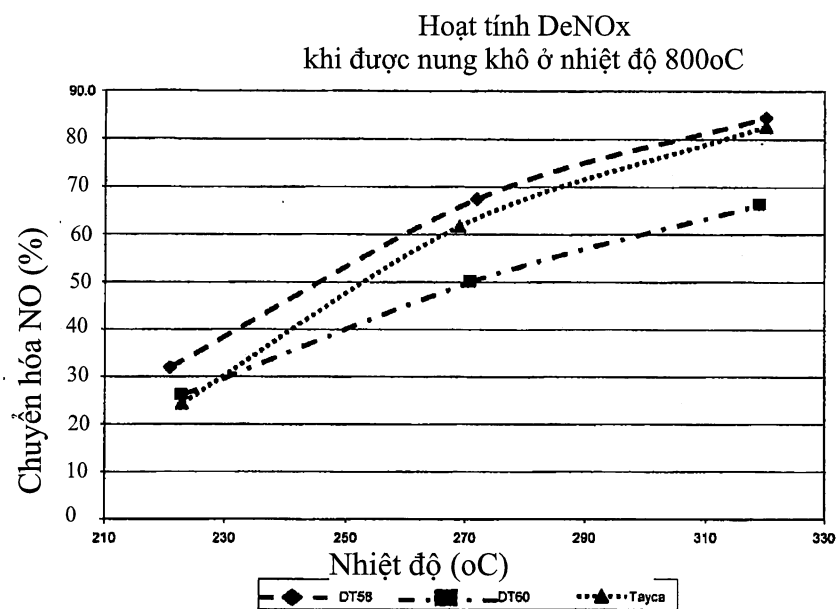


Fig.5

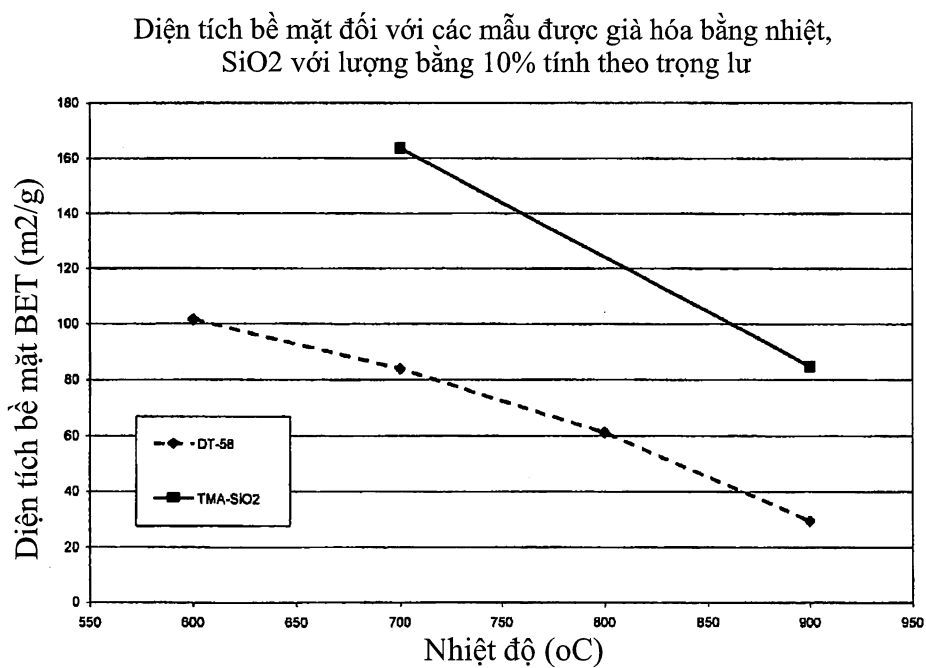


Fig.6

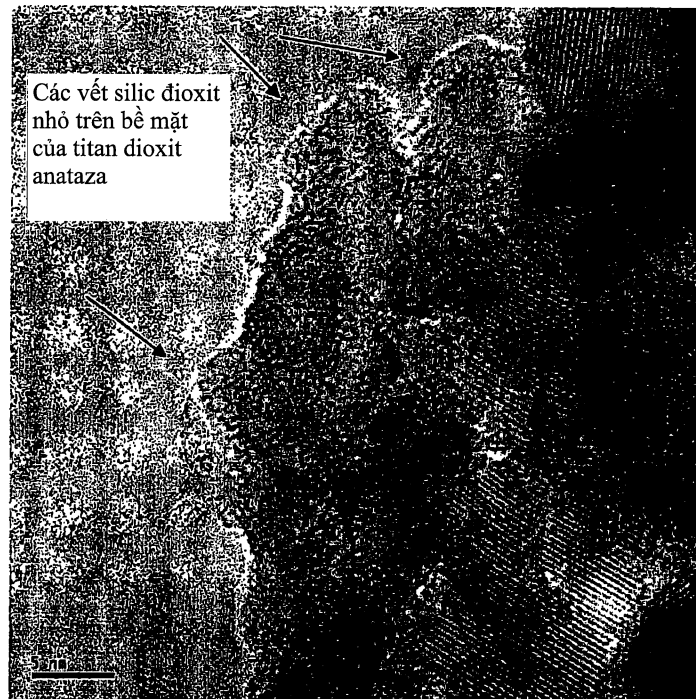


Fig.7

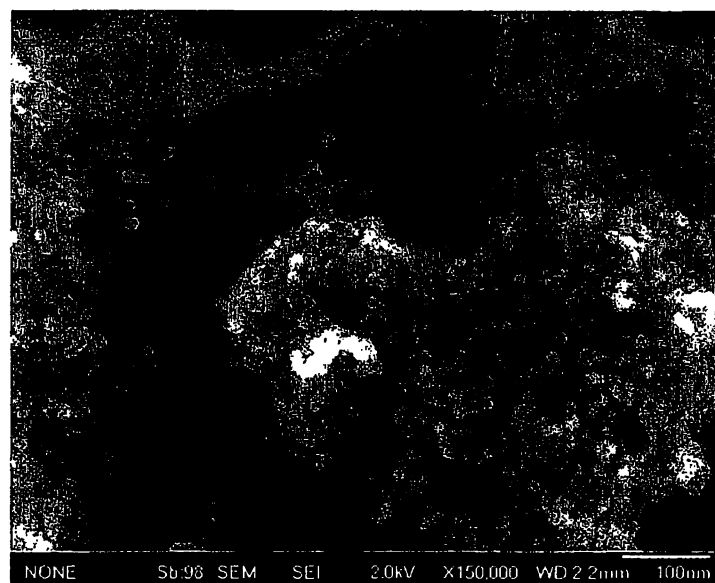


Fig.8

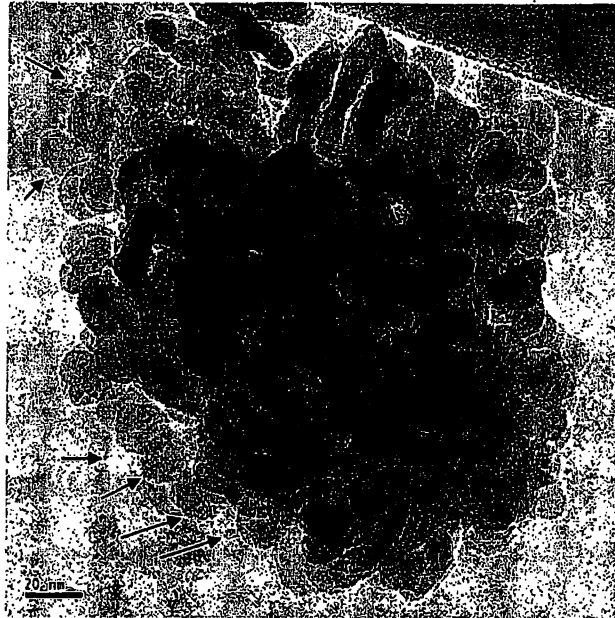


Fig.9

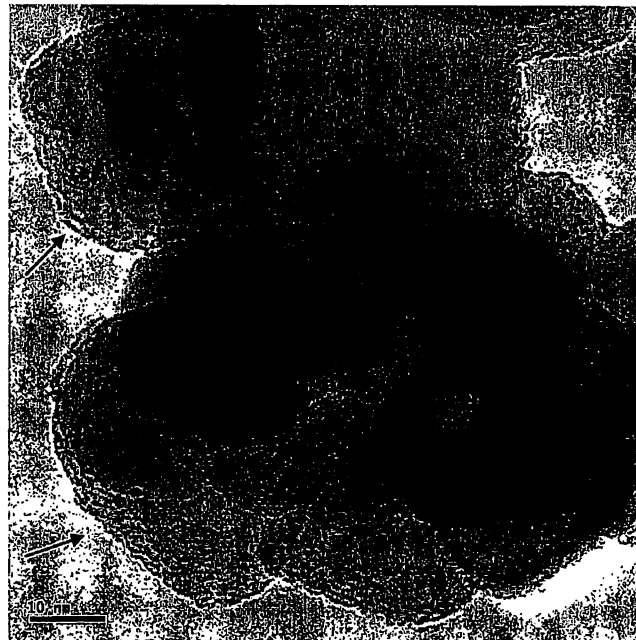


Fig.10

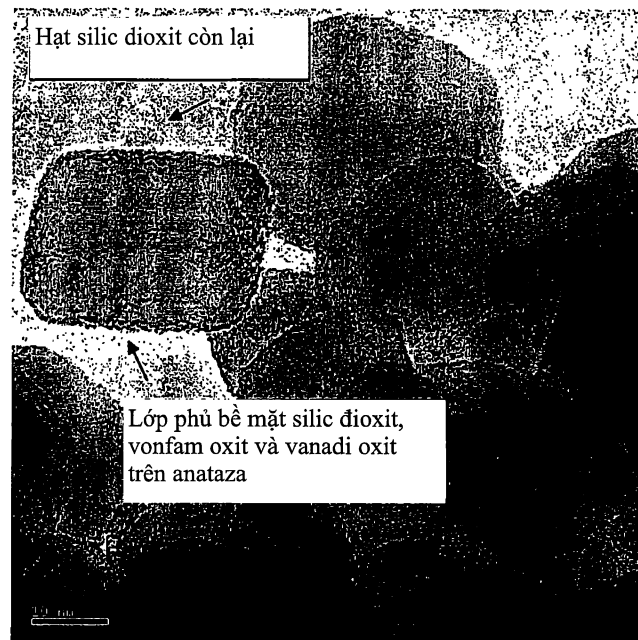


Fig.11

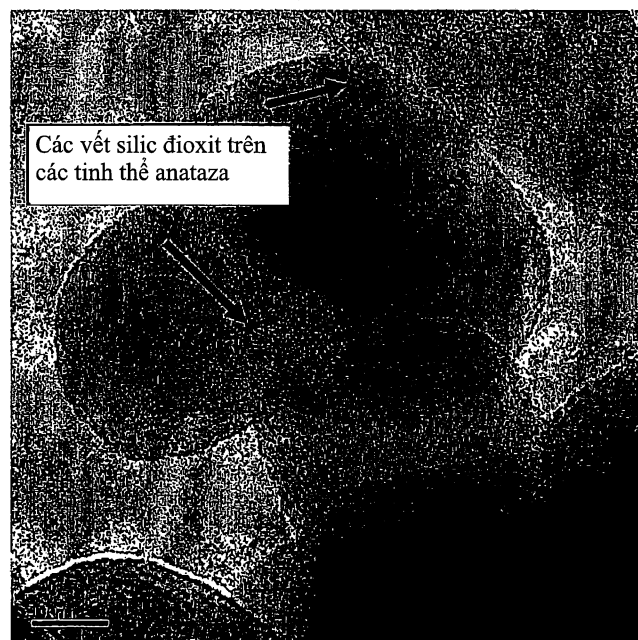


Fig.12

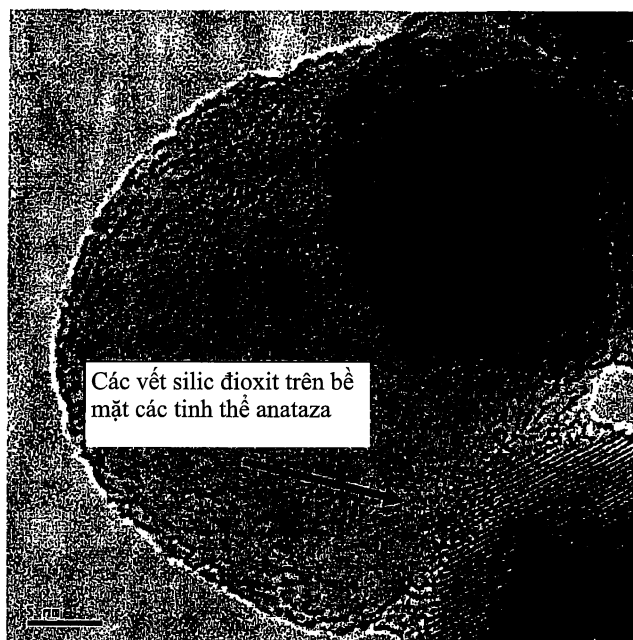


Fig.13

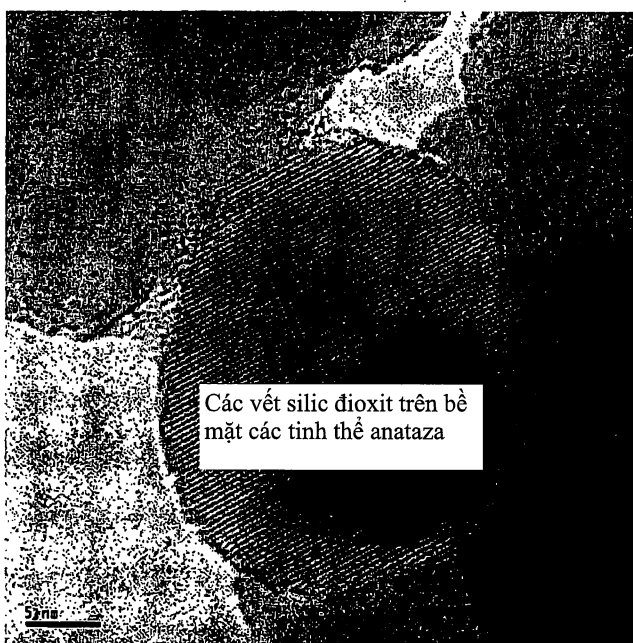


Fig.14

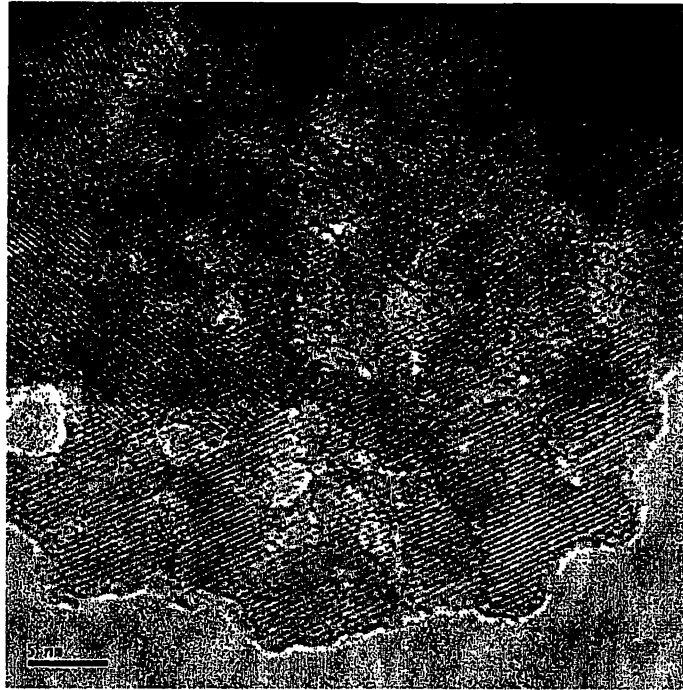


Fig.15

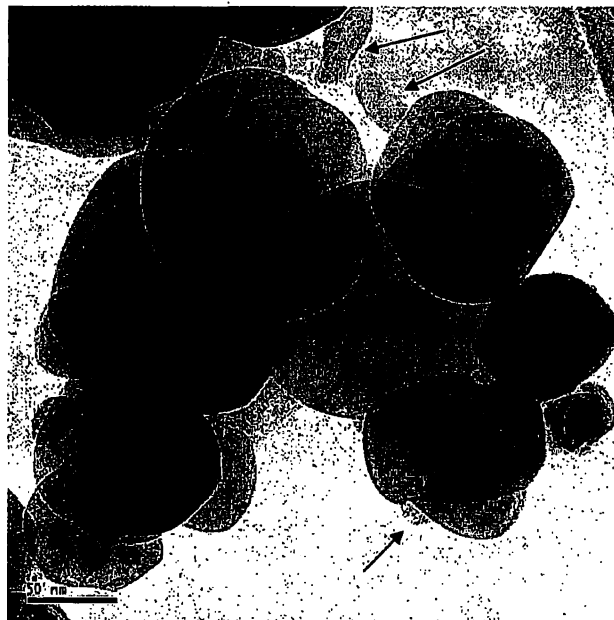


Fig.16

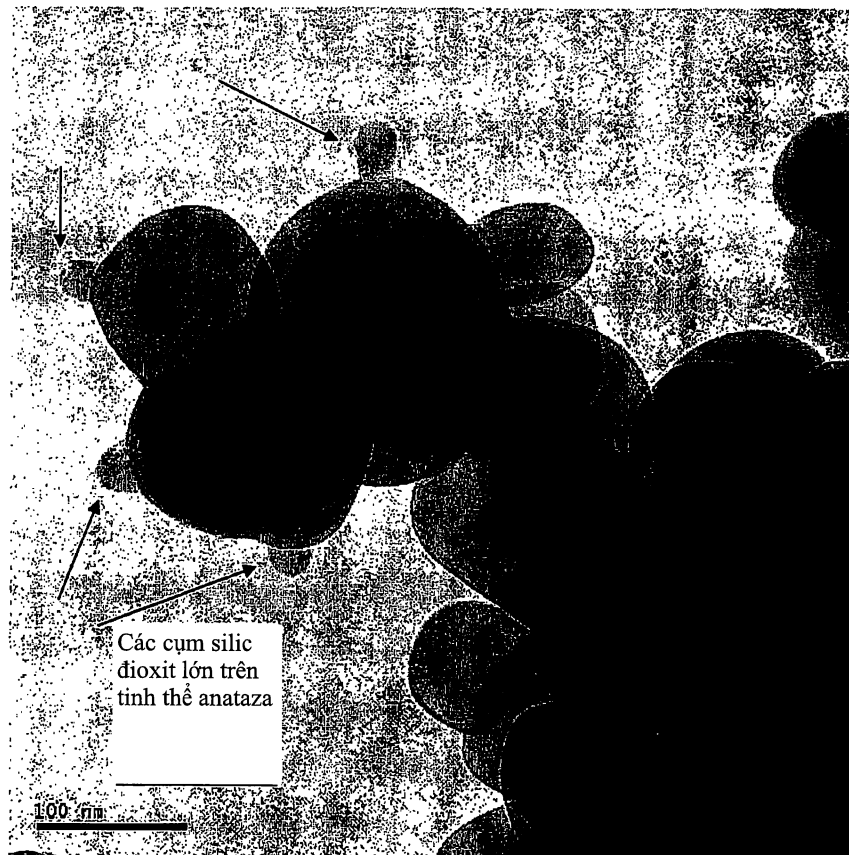


Fig.17

Tốc độ phản ứng DeNO_x ở nhiệt độ 450oC
 V_2O_5 với lượng bằng 2% tính theo trọng lượng trên lớp nền

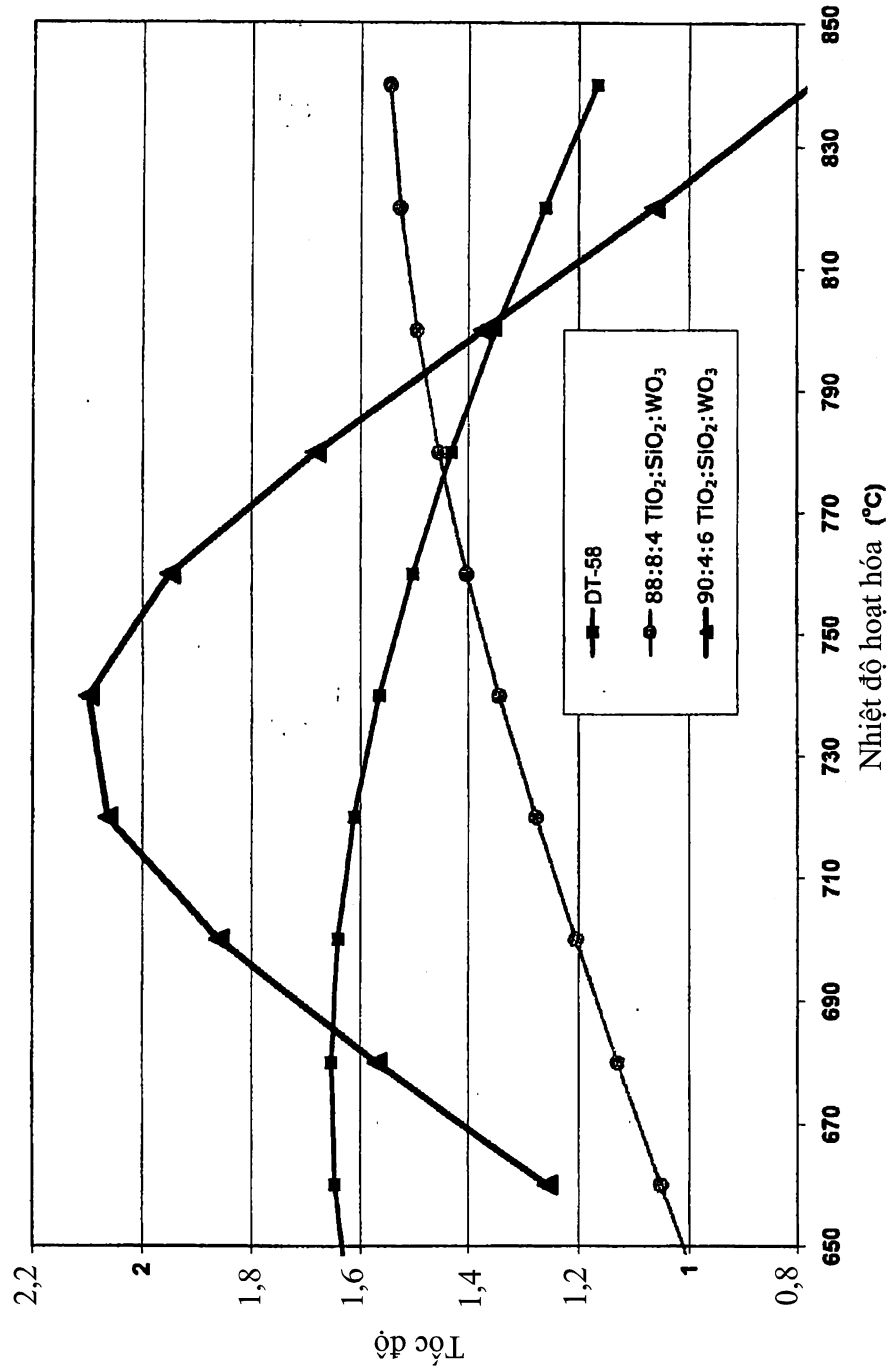


Fig.18