



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119753** (13) **C2**
(51) МПК**C01G 23/047** (2006.01)**C01G 23/053** (2006.01)**C01G 23/08** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2016 04460	(72) Винахідник(и):	Лаурі Карл (GB),
(22) Дата подання заявки:	22.09.2014		Едвардс Джон Лаланд (GB),
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.08.2019		Вотерс Дарен Дж. (GB),
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1316874.5, 1415175.7		Робб Джон (GB)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.09.2013, 27.08.2014	(73) Власник(и):	ХАНТСМЕН ПіЕндеЙ ЮКей ЛІМІТЕД,
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB, GB		Titanium House, Hanzard Drive, Wynyard Park, Stockton-on-Tees, Durham TS22 5FD, United Kingdom (GB)
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.06.2016, Бюл.№ 11	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.08.2019, Бюл.№ 15	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2009029856 A1, 05.03.2009 WO 2011033286 A1, 24.03.2011 US 3018186 A, 23.01.1962 EP 1657219 A2, 17.05.2006 R. LEE PENN, JILLIAN F. BANFIELD, "Morphology Development and crystal growth In Nanocrystalline Aggregates Under Hydrothermal Conditions: Insights From Titania", GEOCHIMICA AND COSMOCHIMICA ACTA, 18.01.1999, vol. 63, no. 10, pages 1549 – 1557 JUNG SOO KIM, SOO JUNG KIM EUN GU JUNG ET AL., "The Preparation Of Titania Nano Crystals And Silivca-Titania Core-Shell Particles Through Peptization Process", JOURNAL OF PROCESSING RESEARCH, Korea, 01.01.2013, vol. 14, no. 3, pages 327 - 331 CHEN-CHI WANG, JACKIE Y. YING, "Sol-Gel Synthesis And Hydrothermal Processing Of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals", CHEMISTRY OF MATERIALS, USA, 29.10.1999, vol. 11, pages 3113 – 3120 LI-HENG KAO, TZU-CHIEN HSU, HONG-YANG LU, "Sol-Gel Synthesis And Morphological Control Of Nanocrystalline TiO2 Via Urea Treatment", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 01.08.2007, vol. 316, pages 160 – 167
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2014/052878, 22.09.2014		

(54) ЧАСТИНКИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА СПОСІБ ЇХ ОТРИМАННЯ

UA 119753 C2

(57) Реферат:

Винахід передбачає спосіб отримання частинок діоксиду титану з бажаною морфологією. Спосіб включає отримання золю діоксиду титану та потім висушування золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану. Спосіб, який відрізняється тим, що морфологію висушених частинок діоксиду титану контролюють шляхом застосування одного або більше з наступних критеріїв: (a) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, отриману з використанням стадії осадження в сульфатному способі, де контролюють розмір міцел, які утворюються під час осадження; (b) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та рН густої суспензії контролюють для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється; (c) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється; (d) золь діоксиду титану висушують шляхом застосування тепла, та контролюють температуру, яку використовують під час стадії висушування.

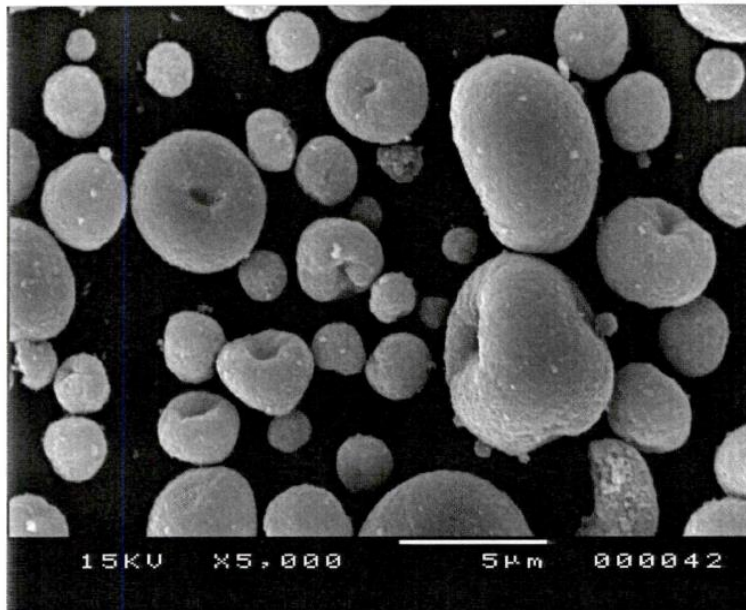


Fig. 1

ГАЛУЗЬ ВИНАХОДУ

Винахід, загалом, стосується частинок діоксиду титану та способів їх отримання та застосування.

ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ ВИНАХОДУ

5 Діоксид титану (двоокис титану) є добре відомим та має множину застосувань, включаючи косметичні засоби, засоби особистої гігієни, пластмаси, покриття для захисту поверхні, самоочищувані поверхні, доставку лікарського засобу та вироби медичного призначення, як носій каталітичного матеріалу та в фотогальванічних застосуваннях.

10 Існують два основні способи виробництва неочищеного діоксиду титану: сульфатний спосіб та хлоридний спосіб.

Сульфатний спосіб ґрунтується на гідролізі ільменіту або шлаку діоксиду титану в концентрованій сірчаній кислоті. Після видалення заліза у вигляді сульфату заліза, розчин нагрівають та розбавляють водою. Титанові сполуки гідролізують, утворюючи осад оксисульфату титану, який далі піддають обробці, отримуючи пігмент TiO_2 .

15 Хлоридний спосіб ґрунтується на карбохлоруванні сполуки титану, яка містить мінерал або проміжні продукти, утворюючи TiCl_4 , з наступним окисненням в газовій фазі TiCl_4 .

Діоксиду титану може бути флокульованим і/або осадженим з дрібнодисперсної суспензії, яка містить діоксиду титану, за рахунок коригування pH суспензії.

20 Остаточна обробка діоксиду титану, отриманого за будь-яким відомим способом, може включати одну або більше стадій з: висушування, подрібнення, фільтрування, промивання та упакування.

Багато застосувань вимагають, щоб діоксид титану мав велику питому площу поверхні (наприклад, більше, ніж $200 \text{ м}^2/\text{г}$), для того, щоб підвищити ефективність. Зокрема, це обумовлено тим фактом, що такі більші площі поверхні в результаті призводять до підвищених співвідношень контакту газу з твердою речовиною або до підвищених співвідношень контакту рідини з твердою речовиною. Такі великі питомі площі поверхні можуть бути досягнуті за рахунок використання наночастинок діоксиду титану (тобто частинок з діаметром меншим ніж 100 нм) та це є звичайний підхід на даний час.

30 Однак, застосування наноматеріалів привернуло увагу спільноти та зацікавленість з боку деяких галузей. Загалом, було багато суперечок, які виникли стосовно наслідків щодо здоров'я та збереження навколишнього середовища при використанні наноматеріалів.

Крім того, можуть існувати застосування, де контроль площі поверхні/пористості може знаходитись в межах певних діапазонів, які можуть бути потрібними; найбільша можлива питома площа поверхні не завжди є такою, як потрібно.

35 Крім того, потрібним є матеріал діоксиду титану, який має форму частинок, яка підходить для бажаного кінцевого застосування матеріалу. Залежно від передбачуваного використання різні форми частинок може бути більш прийнятими.

40 Таким чином, авторами винаходу було визначено, що існує очевидна необхідність в способах, які дозволяють контролювати морфологію (тобто форму та структуру) при виробництві частинок діоксиду титану. Морфологія, зокрема, може стосуватися розміру пори в частинках діоксиду титану (що, в свою чергу, впливає на питому площу поверхні частинок) і/або форми частинок діоксиду титану (наприклад, з точки зору того, що частинки мають сферичну форму або представлені в альтернативній формі, такий як тороїд (тобто форма типу пончика), та або частинки є "пухкими", або мають гладку поверхню).

45 У зв'язку з цим, особливо бажаним є мати здатність контролювати пористість (та, таким чином, питому площу поверхні) при виробництві частинок діоксиду титану і/або контролювати форму частинки при виробництві частинок діоксиду титану, для того, щоб можна було отримати частинки, які мають прийнятну пористість і/або форму для бажаного застосування.

СУТЬ ВИНАХОДУ

50 Винахід передбачає, в першому аспекті, спосіб отримання частинок діоксиду титану з бажаною морфологією, де спосіб включає: отримання золю діоксиду титану; та потім

висушування золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану;

який відрізняється тим, що морфологія висушених частинок діоксиду титану контролюється шляхом застосування одного або більше з наступних критеріїв:

55 (а) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, яку отримують з використанням стадії осадження в сульфатному способі, та контролюється розмір міцел, які утворюються під час осадження,

60 (б) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та pH густої суспензії контролюється для того, щоб впливати на об'єм, в якому флокулюється золь діоксиду титану,

(с) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та регулюють ізоелектричну точку діоксиду титану для того, щоб впливати на об'єм, в якому флокулюється золь діоксиду титану;

5 (d) золь діоксиду титану висушують за рахунок застосування тепла, та контролюють температуру, яку використовують під час стадії висушування.

У зв'язку з цим, морфологія стосується форми та структури частинок діоксиду титану. Морфологія включає, але не обмежується цим, розмір пор в частинках діоксиду титану (яка, в свою чергу, впливає на питому площу поверхні частинок) та форму частинок діоксиду титану.

10 Винахід передбачає, в одному такому аспекті, спосіб отримання частинок діоксиду титану з бажаною морфологією, де спосіб включає: отримання золю діоксиду титану; та потім висушування золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану; який відрізняється тим, що:

(A) розмір пори висушених частинок діоксиду титану контролюється шляхом застосування одного або більше з наступних критеріїв:

15 (A-i) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, яку отримують з використанням стадії осадження в сульфатному способі, та контролюють розмір міцел, які утворюються під час осадження,

(A-ii) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та контролюють рН густої суспензії для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється,

20 (A-iii) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та регулюють ізоелектричну точку діоксиду титану для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється; і/або контролюють форму висушених частинок діоксиду титану шляхом застосування одного або більше з наступних критеріїв:

25 (B-i) золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та контролюють рН густої суспензії для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється,

(B-ii) золь діоксиду титану висушують за рахунок застосування тепла, та контролюють температуру, яку використовують під час стадії висушування.

30 Винахід також передбачає, в другому аспекті, застосування контрольованого утворення активних центрів під час осадження золю діоксиду титану на стадії осадження в сульфатному способі, перед подальшим висушуванням зазначеного золю, де розмір міцел, які утворюються під час осадження, контролюють, таким чином, щоб контролювати морфологію отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану. Переважно, осадження контролюють, таким чином, щоб контролювати розмір пори і/або питому площу поверхні отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану.

35 Винахід також передбачає, в третьому аспекті, застосування контрольованої флокуляції під час осадження золю діоксиду титану з густої суспензії діоксиду титану, перед наступним висушуванням зазначеного золю, де об'єм, в якому флокулюється золь, контролюють шляхом регулювання рН густої суспензії, таким чином, щоб контролювати морфологію отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану. Переважно, флокуляцію контролюють таким чином, щоб контролювати розмір пори і/або питому площу поверхні і/або форму частинки, отриманої в результаті висушених частинок діоксиду титану. рН можуть регулювати, так, щоб він був ближчим до ізоелектричної точки діоксиду титану, оскільки при цьому має місце більш високий ступінь флокуляції, або рН можуть регулювати так, щоб він був подалі від ізоелектричної точки діоксиду титану, оскільки при цьому має місце менший ступінь флокуляції.

45 Винахід також передбачає, в четвертому аспекті, застосування контрольованої флокуляції під час або після утворення золю діоксиду титану, перед наступним висушуванням зазначеного золю, де об'єм, в якому золь флокулюється, контролюють шляхом регулювання ізоелектричної точки діоксиду титану, таким чином, щоб контролювати морфологію отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану. Переважно, флокуляцію контролюють, таким чином, щоб контролювати розмір пори і/або питому площу поверхні отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану. Ізоелектричну точку можуть регулювати таким чином, щоб вона була ближче до рН густої суспензії/золю, оскільки при цьому має місце більш високий ступінь флокуляції, або ізоелектричну точку можуть регулювати так, щоб вона була подалі від рН густої суспензії/золю, оскільки при цьому має місце менший ступінь флокуляції.

50 Винахід також передбачає, в п'ятому аспекті, застосування контрольованого висушування під час отримання висушених частинок діоксиду титану із золю діоксиду титану, де температуру, яку використовують під час стадії висушування, контролюють, таким чином, щоб контролювати морфологію отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану. Переважно, температуру контролюють таким чином, щоб контролювати форму частинок, отриманих в

результаті висушених частинок діоксиду титану.

Таким чином, винахід дозволяє утворення діоксиду титану з бажаною морфологією, наприклад, з точки зору бажаного розміру пор і/або бажаної форми частинок. Винахід може бути реалізований на практиці на діоксиді титану з діапазоном розмірів частинки, включаючи нано,

5 мезо та макро частинки.

Він може, наприклад, використовуватися для забезпечення діоксиду титану з великими питомими площами поверхонь, але які можуть бути використані в застосуваннях, де є бажаним уникнути необхідності використовувати наноматеріали.

В шостому аспекті винаходу, спосіб отримання діоксиду титану включає:

10 отримання золю діоксиду титану; та наступне

висушування при розпиленні золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану; який відрізняється тим, що морфологію висушених частинок діоксиду титану контролюють за параметрами:

15 (i) де золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та де рН густої суспензії контролюють, щоб він був на 3 рН одиниці або більше від ізоелектричної точки діоксиду титану, шляхом додавання пептизуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється; або

20 (ii) де золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та де ізоелектричну точку регулюють, щоб вона була на 3 рН одиниці або більше від рН густої суспензії, шляхом додавання диспергуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.

Даний спосіб має практичне значення в тому аспекті, що шляхом контролювання рН під час пептизації знаходиться далеко від ізоелектричної точки (яка зазвичай буде знаходитись приблизно при рН 5-6), або шляхом регулювання ізоелектричної точки, де та знаходиться 25 далеко від рН густої суспензії, золь буде повністю диспергованим (не флокульованим). Після цього з висушуванням при розпиленні обробка в результаті призводить до продукту у вигляді частинки, що має гладку вигнуту зовнішню поверхню, яка є відносно невеликою за розміром (діаметр частинки 30 мкм або менше), та, яка має високу цілісність, є стійкою до зовнішніх сил, включаючи високий зсув перемішування. Частинки можуть бути сферичними або 30 тороїдальними, але мають безперервну зовнішню вигнуту (опуклу) поверхню.

В одному варіанті здійснення, рН густої суспензії регулюють на 3,5 рН одиниць або більше, або на 4 рН одиниці або більше, наприклад, на від 4 до 6 рН одиниць, далі від ізоелектричної точки діоксиду титану, шляхом додавання пептизуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється. рН густої суспензії регулюють шляхом додавання 35 будь-якого прийнятного пептизуючого агента (приклади яких наводяться нижче). Одним з прийнятних пептизуючих агентів є одноосновна кислота, така як соляна кислота, яка буде знижувати рН та відводити його далі від ізоелектричної точки.

В одному варіанті здійснення, ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють на 3,5 рН одиниць або більше, або на 4 рН одиниці або більше, наприклад, на від 4 до 6 рН одиниць, далі 40 від рН густої суспензії, шляхом додавання диспергуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється. Ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють шляхом додавання будь-якого прийнятного диспергуючого агента (приклади яких наводяться нижче). Одним з прийнятних диспергуючих агентів є α -гідрокси карбонова кислота, така як лимонна кислота.

45 В одному варіанті здійснення, спосіб включає: отримання золю діоксиду титану; та потім висушування при розпиленні золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану; який відрізняється тим, що морфологію висушених частинок діоксиду титану контролюють за параметрами:

50 де золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, та де рН густої суспензії контролюють, щоб знаходився в діапазоні від 1 до 3, шляхом додавання пептизуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.

Даний спосіб має практичне значення в тому аспекті, що шляхом регулювання рН під час пептизації, коли він є низьким золь буде повністю диспергованим (не флокульованим). Після цього з висушуванням при розпиленні обробка в результаті призводить до продукту у вигляді частинки, що має гладку вигнуту зовнішню поверхню, яка є відносно невеликою за розміром 55 (діаметр частинки 30 мкм або менше), та, яка має високу цілісність, є стійкою до зовнішніх сил, включаючи високий зсув перемішування. Частинки можуть бути сферичними або тороїдальними, але мають безперервну зовнішню вигнуту (опуклу) поверхню.

60 В переважному варіанті здійснення, рН густої суспензії контролюють щоб знаходився в діапазоні від 1 до 2, зокрема, від 1 до 1,5, шляхом додавання пептизуючого агента, для того,

щоб зменшити/мінімізувати об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.

Хоча будь-який пептизуючий агент може використовуватись, в одному варіанті здійснення рН густої суспензії контролюють шляхом додавання соляної кислоти, або іншої одноосновної кислоти, як пептизуючого агента.

5 В процесі шостого аспекту, може бути, що після додавання диспергуючого агента/додавання пептизуючого агента, золь далі нейтралізують (наприклад, моноізопропаноламіном – відомим як MIPA). Надлишкові розчинні солі можуть бути видалені до бажаної провідності, наприклад, застосовуючи фільтрацію з поперечним плином, наприклад, промивання може зменшити провідність до <2 мс/см.

10 Можливо, що морфологія висушених частинок діоксиду титану додатково контролюється за температурою, яку використовують під час контролю стадії висушування при розпиленні; в одному такому варіанті здійснення температуру висушування при розпиленні контролюють, щоб та знаходилась в діапазоні від 50 до 150 °C, такому як від 75 до 140 °C, або від 100 до 125 °C. Це додатково допомагає у виробництві маленьких міцних частинок, які переважно є сферичними.

15 Золь, оскільки висушений при розпиленні, може в одному варіанті здійснення мати вміст твердих речовин від 1 % до 35 % мас./мас., наприклад, від 2 до 25 % мас./мас., або від 5 до 20 % мас./мас., або від 10 до 18 % мас./мас....

20 Можливо, що морфологія висушених частинок діоксиду титану додатково контролюється за золем діоксиду титану, який отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, отримана з використанням стадії осадження в сульфатному способі, де розмір міцел, які утворюються під час осадження контролюють так, щоб він знаходився в діапазоні від 10 до 150 нм, такому як від 15 до 125 нм, або від 20 до 100 нм.

25 Може бути прийнятним, що розмір міцел, які утворюються під час осадження регулюють так, щоб він знаходився в діапазоні від 20 до 50 нм. Наприклад, в одному варіанті здійснення вони можуть мати розмір від 20 до 45 нм, або від 20 до 40 нм, або від 25 до 45 нм, або від 25 до 40 нм.

30 В одному такому варіанті здійснення розмір міцел, які утворюються під час осадження контролюють шляхом застосування осадження мекленбурга з рівнем утворення активних центрів в діапазоні від 0,1 до 15 мас. %, наприклад, від 1 до 15 мас. %, або від 5 до 12 мас. %.

Може бути прийнятним, що рівень утворення активних центрів становить від 5 до 10 мас. %, наприклад, від 5,5 до 9 мас. %, та зокрема в діапазоні від 6 до 8 мас. %.

35 В іншому такому варіанті здійснення розмір міцел, які утворюються під час осадження, контролюється шляхом застосування осадження Блуменфельд за методом співвідношення крапель від 50:50 до 99:1, наприклад, від 50:50 до 80:20 або від 50:50 до 78:22, або від 50:50 до 75:25 (наприклад, від 60:40 до 75:25), або від 80:20 до 98:2, або від 82:18 до 98:2 (наприклад, від 85:15 до 98:2).

40 Може бути прийнятним, що співвідношення крапель знаходиться в діапазоні від 50:50 до 75:25, або від 50:50 до 70:30, наприклад, від 55:45 до 75:25, наприклад, від 60:40 до 75:25, або від 55:45 до 70:30.

Таким чином, винахід також передбачає, в сьомому аспекті, діоксид титану в формі частинок, які можуть бути отримані за способом з шостого аспекту винаходу.

45 Зокрема, дані частинки, як, одержувані за даним способом, каждая мають безперервну зовнішню опуклу поверхню, частинки, які мають діаметр, як виміряно, застосовуючи лазерну дифракцію, 30 мкм або менше, та питому площу поверхні за БЕТ 50 $\text{м}^2/\text{г}$ або більше, де частинки є пористими.

Переважно, частинки є сферичними за формою або тороїдальними за формою.

Переважно, частинки мають діаметр, як виміряно, застосовуючи лазерну дифракцію, 20 мкм або менше, наприклад, від 2 до 20 мкм.

50 Переважно, частинки мають питому площу поверхні за БЕТ 80 $\text{м}^2/\text{г}$ або більше, наприклад, від 80 до 320 $\text{м}^2/\text{г}$.

55 Частинки з сьомого аспекту є практично значимими в тому аспекті, що вони мають високу цілісність, є стійкими до зовнішніх сил, включаючи високий зсув перемішування. Дана висока цілісність зберігається навіть після термічної обробки (наприклад, після того, як піддають термічній обробці при 500 °C протягом 7 днів), як показано в прикладах.

Таким чином, дані нові частинки мають здатність утримувати свій розмір та форму навіть при дії високого рівня зовнішньої сили.

60 Дані нові частинки, у восьмому аспекті, можуть використовуватися як каталізатор або як носій каталізатора. Вони, зокрема, можуть використовуватися як каталізатор або як носій каталізатора, де такий каталізатор або носій каталізатора отримують за способом, який

включає дію зовнішніх сил, наприклад, екструзії або високого зсуву перемішування.

У зв'язку з цим, можливо, що пористий діоксид титану, з сьомого аспекту, змішують зі зв'язувальною речовиною та екструдують, щоб створити пелети діоксиду титану з високою площею поверхні для застосування як каталізатор або носій каталізатора. Якщо діоксид титану повинен використовуватись як носій, він може бути носієм для будь-якого каталітичного матеріалу. Каталітичний матеріал може, однак, відповідним чином бути вибраним з групи, що складається з: рутенію, родію, паладію, іридію, платини, осмію, заліза, кобальту, нікелю, міді, срібла, ванадію, вольфраму, хрому та молібдену та їх комбінацій.

В одному варіанті здійснення, діоксид титану може бути покритий оксидом кремнію, тощо, щоб забезпечити покращену термічну активність.

В одному варіанті здійснення, пористі частинки діоксиду титану або екструдата, утвореного з них, можуть піддавати процесу просочування, в результаті чого каталітичні промотори (такі як молібден, нікель, кобальт або їх суміш) просочують в пори пористого діоксиду титану.

В одному варіанті здійснення, включеним є термічний стабілізатор (такий як триоксид вольфраму з попередника, такого як метавольфрамат амонію або паравольфрамат амонію, оксид лантану з попередника, такого як гексагідрат нітрату лантану, оксид церію з попередника, такого як гексагідрат нітрату церію, або оксид кремнію з попередника, такого як кремнієва кислота). Він може діяти, щоб покращити ефективність каталізатора шляхом підтримування високої площі поверхні за БЕТ при підвищених температурах.

В одному переважному варіанті здійснення частинки діоксиду титану із сьомого аспекту (або екструдат утвореного з них) використовують як каталізатор або як носій каталізатора в застосуванні, вибраному з групи, яка складається з: каталізу викидів; каталізу промислових хімічних реакцій; та фотокаталізу. В одному варіанті здійснення частинки (або екструдат утвореного з них) використовують як каталізатор або як носій каталізатора в застосуванні, вибраному з групи, яка складається з: селективного каталітичного відновлення газів на основі азоту (включаючи в комбінованому фільтрі частинок дизельного палива/ одиниці селективного каталітичного відновлення); десульфурзації газів в нафтовій промисловості, застосовуючи процес Клауса; та фотокаталітичної очищення, очищення або дезінфекції.

Особливо практично значимим є використання частинок в каталізі викидів та, зокрема, селективному каталітичному відновленні (SCR). Існують два основних виробничих способи, які використовуються по відношенню до SCR: i) отримують екструдований керамічний продукт, який роблять з носія на основі діоксиду титану, оксиду алюмінію і/або цеолітів, з активними каталізаторами, які змішують з носієм перед екструдуванням; та ii) отримують керамічний або металічний продукт, який потім занурюють в густу суспензію, яка містить діоксид титану та активні каталізатори, який потім висушують; це є відомим як покриття з пористого оксиду. В будь-якому випадку продукт має форму "пористої структури".

Хороші властивості міцності та стійкості можуть бути особливо важливими, коли частинки діоксиду титану використовують у виробничому процесі SCR, який використовує процеси екструзії.

Таким чином в одному варіанті здійснення нові частинки із сьомого аспекту екструдують під високим тиском, застосовуючи екструзійну матрицю, щоб отримати каталітичний продукт, прийнятний для використання у вихлопних системах.

Один або більше активних каталізаторів змішують в носії перед екструдуванням. Активні каталізатори можуть бути відповідним чином вибраними з групи, яка складається з: рутенію, родію, паладію, іридію, платини, осмію, заліза, кобальту, нікелю, міді, срібла, ванадію, вольфраму, хрому та молібдену, та їх комбінацій. В галузі каталізаторів викидів платині, паладію, вольфраму і/або ванадію надають перевагу. В одному варіанті здійснення каталізатор є платиною і/або ванадієм.

Нові частки із сьомого аспекту можуть бути змішані з будь-якими іншими бажаними матеріалами (наприклад, іншими носіями або матеріалами основи, або зв'язувальними матеріалами), перед екструзією.

В одному варіанті здійснення, частинки можуть бути змішані з кордієритом та зв'язувальними речовинами, а також з матеріалом активного каталізатора перед екструдуванням, щоб сформувати каталітичний продукт.

Характеристики міцності нових частинок із сьомого аспекту означає, що вони є менш схильними до руйнування під дією зовнішніх сил, наприклад, високого тиску. Таким чином, вони зберігають свою форму, розмір та характеристики пористості. Відомі пористі продукти можуть, на відміну від цього, як встановлено, демонструвати деякий ступінь руйнування або зменшення розміру пори під тиском.

Відповідно, в дев'ятому аспекті винаходу, передбаченим є спосіб отримання каталітичного

продукту, де спосіб включає стадії, за якими:

- одержують висушені частинки діоксиду титану відповідно до сьомого аспекту;
- змішують частинки з матеріалом активного каталізатора;
- екструдують суміш під тиском, застосовуючи екструзійну матрицю, щоб отримати каталітичний продукт.

Матеріал активного каталізатору може представляти собою один або більше активних каталізаторів, переважно, вибраних з тих, які обговорювались вище в зв'язку з восьмим аспектом.

В одному варіанті здійснення, спосіб також включає стадію змішування частинок з іншим носієм або матеріалами основи (наприклад, кераміками, такими як оксид алюмінію або кордієрит, або цеоліти) і/або зв'язувальними матеріалами. Це може бути здійснено до або після стадії змішування частинок з матеріалом активного каталізатора, але повинно бути здійснено перед стадією екструзії.

В одному варіанті здійснення, стадія отримання висушених частинок діоксиду титану відповідно до сьомого аспекту здійснюють шляхом виконання способу з шостого аспекту.

Каталітичний продукт, отриманий за способом дев'ятого аспекту є особливо прийнятним для застосування у вихлопних системах. За рахунок покращеної стійкості частинок діоксиду титану в продукті, каталітичний продукт покращує каталітичні властивості, оскільки частинки діоксиду титану зберігають свою пористість навіть після процесу екструзії, який включений в спосіб виробництва. Як буде зрозуміло кваліфікованому фахівцю, покращена пористість для носія/основи впливає на властивості каталітичного продукту.

В десятому аспекті, таким чином, передбаченим є каталітичний продукт, який містить діоксид титану та матеріал каталізатора, де каталітичний продукт отримується за способом за дев'ятим аспектом.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Представлений винахід дозволяє контролювати морфологію частинок діоксиду титану, як з точки зору загальної форми частинок (наприклад, сферичної або тороїдальної, з гладкою зовнішньої поверхнею або шорсткою зовнішньою поверхнею, щільною або порожнистою) та з точки зору розміру пори (який, в свою чергу, буде впливати на питому площу поверхні).

Хоча представлений винахід може застосовуватись до частинок діоксиду титану будь-якого розміру, як зазначено вище, існують проблеми, пов'язані з використанням наноматеріалів в деяких галузях та існує потреба в альтернативному матеріалі діоксиду титану, який має велику питому площу поверхні. Відповідно, в деяких варіантах здійснення частинки діоксиду титану можуть бути такого розміру, щоб бути більше, ніж наночастинки, наприклад, вони можуть бути мезо- або макрочастинками. В деяких варіантах здійснення частинки діоксиду титану можуть мати розмір частинки більше, ніж 0,1 мкм.

Частинки діоксиду титану за винаходом можуть, відповідно, мати розмір частинки більше, ніж 0,15 мкм, наприклад 0,2 мкм або більше, 0,3 мкм або більше, 0,4 мкм або більше, 0,5 мкм або більше, 0,6 мкм або більше, 0,7 мкм або більше, 0,8 мкм або більше, або 0,9 мкм або більше. В деяких варіантах здійснення розмір частинки становить 1,0 мкм або більше, такий як 1,1 мкм або більше, 1,2 мкм або більше, 1,3 мкм або більше, 1,4 мкм або більше, 1,5 мкм або більше, 1,6 мкм або більше, 1,7 мкм або більше, 1,8 мкм або більше, або 1,9 мкм або більше. Розмір частинки може становити 2,0 мкм або більше.

В деяких варіантах здійснення частинки діоксиду титану можуть мати розмір частинки від 0,2 мкм до 15 мкм, наприклад, від 0,5 мкм до 12 мкм, наприклад від 0,7 мкм до 10 мкм або від 0,8 мкм до 8 мкм, наприклад, від 1 мкм до 6 мкм, або від 1,5 мкм до 5 мкм, або від 2 мкм до 4 мкм.

Розмір частинки представляє собою геометричне середньозважене значення розміру частинки (відповідає ймовірно логарифму нормального розподілу, що часто зустрічається з такими частинками).

Розмір частинки альтернативно можуть визначати, застосовуючи лазерну дифракцію та можуть вимірювати, застосовуючи лазерно-дифракційний прилад, такий як той, що є доступним від Malvern Instruments Ltd, наприклад MasterSizer прилад.

Розмір частинки альтернативно можуть визначати, застосовуючи рентгенівську седиментацію, та можуть вимірювати, застосовуючи центрифугу рентгенівського випромінювання, таку як та, що є доступною від Brookmають, наприклад, прилад BI-XDC.

Кваліфікованому фахівцю в даній галузі відомо, розмір кристала відрізняється від розміру частинки. Розмір кристала стосується розміру основних кристалічних одиниць, які мають внутрішньо узгоджені площини ґраток, які складають матеріал частинки. Загальноприйняті способи виробництва, за якими виробляють діоксид титану у вигляді пігменту будуть генерувати кристаліти під час процесу осадження; вони розглядаються як основні частинки та, як правило,

є прийнятними, коли є порядку 100 А. Під час процесу осадження, кристаліти само збираються в "плоти" відомі як міцели. Вони є лентулярної форми та, як правило, мають співвідношення сторін приблизно 3:1, які мають основну вісь приблизно 350А для рутилу та приблизно 600А для анатазу. Загальноприйняті способи виробництва, за якими отримують діоксид титану як пігмент

5 включатиме стадію термічної обробки, яка призводить до того, що кристалічні центри даних кристалітів об'єднуються та створюють набагато більші кристали.

Наприклад, загальноприйнятий продукт діоксиду титану в кристалічній формі рутилу має розмір кристала приблизно 0,17 мкм - 0,29 мкм та розмір частинки приблизно 0,25 мкм - 0,40 мкм, тоді як загальноприйнятий продукт діоксиду титану в кристалічній формі анатазу має

10 розмір кристала приблизно 0,10 мкм - 0,25 мкм та розмір частинки приблизно 0,20 мкм - 0,40 мкм. Розмір частинки, таким чином, залежить від таких чинників, як розмір кристала та неповне злиття кристалів - а також способів подрібнення, які використовують під час виробництва, такі як сухе, мокре або інкорпоративне подрібнення, та наступних обробок, які спричиняють агрегацію кристалів.

15 Розмір кристала та розмір частинки діоксиду титану можуть визначати за способами добре відомими кваліфікованому фахівцю в даній галузі. Наприклад, розмір кристала можуть визначати застосовуючи трансмісійну електронну спектроскопію на вичищеному зразку з аналізом зображення отриманої в результаті фотографії. Результати розміру кристала

20 додатково можуть бути підтвердженими шляхом посилення, застосовуючи латекс NANOSHPERE™ Size Standards (доступний від Thermo Scientific). Як зазначено вище, спосіб, який може бути використаний для визначення розміру частинки діоксиду титану представляє собою лазерну дифракцію. Рентгенівська седиментація може застосовуватись як альтернатива.

Розмір частинки діоксиду титану, таким чином, може бути більшим ніж або приблизно дорівнювати розміру кристала.

25 Загалом, щоб отримати діоксиду титану, як вихідну сировину можуть використовувати природні руди (такі як ільменіт та мінеральний рутил), збагачені руди (такі як титановий шлак та збагачений ільменіт), або їх суміші. Ці руди можуть бути оброблені будь-якими прийнятними способами, такими як сульфатний спосіб або хлоридний спосіб, щоб отримати кристаліти та міцели діоксиду титану потрібної чистоти та розміру. З рівня техніки це є відомим та

30 загальноприйнятим. Слід прийняти до уваги, що діоксиду титану, як передбачено в формі золю, в способі за винаходом в цілому може бути отриманим за будь-яким прийнятним способом, та винахід не обмежується будь-яким способом виробництва. Однак, переважним може бути використання сульфатного способу, оскільки потім він дозволяє застосування контрольованого утворення активних центрів під час осадження золю діоксиду титану за Мекленбургом,

35 Блуменфельдом або іншою стадією осадження в даному сульфатному способі.

Одна або більше з умов, які обговорювались вище, можуть контролюватися з метою вибору діаметрів пор частинок діоксиду титану (тобто фактичні пори всередині самих частинок, в порівнянні з упаковкою між частинками або порами всередині міцел, які становлять частинки). Переважно, частинки діоксиду титану за винаходом можуть мати діаметри пор, які є більші ніж 2

40 нм.

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану є мезопористими, які мають діаметри пор, які є більші ніж 2 нм, але менші ніж 50 нм, наприклад, від 3 нм до 45 нм або від 5 нм до 40 нм.

В інших варіантах здійснення, частинки діоксиду титану є макропористими, які мають

45 діаметри пор, які становлять 50 нм або більше, наприклад, від 50 нм аж до 1000 нм або від 50 нм до 500 нм.

Може бути бажаним контролювати діаметри пор, які є від 4 нм до 50 нм, наприклад, від 5 нм до 50 нм або від 10 нм до 50 нм, наприклад, від 20 нм до 45 нм або від 25 нм до 40 нм.

Діаметр пор можуть вимірювати, застосовуючи ртутну порозиметрію (для діапазону діаметра пор від приблизно 3 нм аж до 200 нм), наприклад, застосовуючи порозиметр

50 Micromeritics AutoPore IV, і/або застосовуючи ізотерми азоту (для діаметрів пор в нанометричному діапазоні), наприклад, застосовуючи прилад Micromeritics TriStar 3020™.

Одна або більше з умов, які обговорювались вище, можуть контролюватися з метою вибору питомої площі поверхні частинок діоксиду титану. Переважно, частинки діоксиду титану за

55 винаходом можуть мати питому площу поверхні, яка є більше, ніж 100 м²/г.

Частинки діоксиду титану за винаходом можуть мати питому площу поверхні більше, ніж 125 м²/г, наприклад, 150 м²/г або більше, або 175 м²/г або більше. В одному варіанті здійснення, вони мають питому площу поверхні 200 м²/г або більше, таку як 210 м²/г або більше, або 220 м²/г або більше, або 225 м²/г або більше.

60 В одному варіанті здійснення, вони мають питому площу поверхні 230 м²/г або більше, така

як 235 м²/г або більше, або 245 м²/г або більше, або 250 м²/г або більше. Можливо, що частинки діоксиду титану мають питому площу поверхні 260 м²/г або більше, або 270 м²/г або більше, або 275 м²/г або більше, або 280 м²/г або більше, або 290 м²/г або більше. Можливо навіть, що частинки діоксиду титану за винаходом мають питому площу поверхні більше, ніж 300 м²/г.

5 Не існує конкретної верхньої межі для питомої площі поверхні для частинок діоксиду титану за винаходом, але в одному варіанті здійснення вона становить аж до 350 м²/г, або аж до 400 м²/г, або аж до 450 м²/г, або аж до 500 м²/г. Це може, наприклад, використовуватись в варіант здійснення, де розмір кристала становить приблизно 4 нм.

10 Питому площу поверхні можуть визначати, застосовуючи спосіб Брунауера, Емметта та Теллера (спосіб БЕТ), як описано в J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.

Одна або більше з умов, які обговорювались вище, можуть контролюватися, для того щоб контролювати форми частинок діоксиду титану. Можливо, що частинки діоксиду титану за винаходом мають форми, які є сферичними, або можливо, що форми є еліпсоїдними (наприклад, витягнутий сфероїд або сплюснутий сфероїд), або можливо, що форми є тороїдальними, або вони можуть мати ватоподібний вигляд або пухнастий. Можливо, що частинки діоксиду титану за винаходом мають гладкі зовнішні поверхні або зовнішні поверхні можуть бути шорсткими. Можливо, що частинки діоксиду титану за винаходом є щільними, або вони можуть бути порожнистими.

20 Способи, передбачені для формування частинок діоксиду титану в першу чергу включають забезпечення золь діоксиду титану. Золь діоксиду титану представляє собою колоїдну суспензію частинок TiO₂. частинки TiO₂, які використовують можуть представляти собою анатаз, рутил або аморфний або їх суміш.

Як буде добре зрозуміло кваліфікованому фахівцю в даній галузі, золь представляє собою колоїдну суспензію твердих частинок в рідині. У зв'язку з цим, колоїд представляє собою суспензію частинок, за умови, що розмір частинки є досить малим, таким чином, щоб не залежати від гравітаційних сил, та тому частинки залишаються суспендованими протягом тривалого періоду часу за стандартних умов, наприклад, протягом дня або більше, тижня або більше, або місяця або більше (наприклад, рік або більше) при кімнатній температурі та тиску.

Рідина, в якій передбаченими є частинки діоксиду титану, переважно є полярною. В одному варіанті здійснення, рідина є водним середовищем; це може бути вода або водний розчин. Однак, інші полярні носії для частинок також можуть бути розглянуті, наприклад, вони можуть бути вибрані з полярних органічних розчинників або спиртів. Рідкий носій може також представляти собою суміш з двох або більше полярних носіїв, наприклад, це може бути сумішшю води та спирту.

35 Частинки діоксиду титану в золі діоксиду титану можуть бути отримані з будь-якого прийняттого попередника. В одному варіанті здійснення, їх отримують з діоксиду титану, одержаного за сульфатним способом виробництва (наприклад, осадженням Мекленбурга або Блуменфельда). Вони можуть, в одному варіанті здійснення, бути отриманими з діоксиду титану, одержаного з попередника оксисульфату титану.

40 В одному варіанті здійснення, золь діоксиду титану отримують з TiO₂ одержаного на стадії осадження в сульфатному способі (наприклад, осадження Мекленбурга або Блуменфельда).

Після осадження, одержаний гідрат діоксиду титану можуть відфільтрувати, промити від домішок, та привести в контакт з водним розчином основи з утворенням суспензії, яка має приблизно нейтральний pH.

45 Сульфатні іони можуть бути видалені з нейтралізованої суспензії за рахунок фільтрування та промивання. Можливо, що відфільтрований осад, отриманий після фільтрування промивають, доки вміст SO₄²⁻ в промивному фільтраті не стане менше ніж 0,1 г/л (що може бути визначено шляхом титрування розчином хлориду барію).

Відфільтрований осад потім суспендують у воді, щоб отримати водну суспензію гідрату діоксиду титану. Це далі може бути пептизованим за рахунок регулювання pH кислотою (наприклад, регулюванням pH сильною одноосновною кислотою), отримуючи нанозоль діоксид титану.

В одному переважному варіанті здійснення, передбачається, що золь діоксиду титану представляє собою концентрований, нейтральний золь діоксиду титану, отриманий відповідно до способу, описаного в WO2011/033286.

В одному варіанті здійснення передбачається, що золь діоксиду титану був отриманий шляхом приготування пульп, застосовуючи сульфатний спосіб (наприклад, осадження Мекленбурга або Блуменфельда). Зазначену пульпу далі нейтралізують (наприклад, водним розчином аміаку). Необов'язково, матеріал промивають від сульфатів. Густу суспензію далі пептизують (наприклад, застосовуючи соляну кислоту).

Необов'язково, знижують ізоелектричну точку діоксиду титану (наприклад шляхом додавання лимонної кислоти). Густу суспензію далі можуть нейтралізувати (наприклад, моноізопропаноламіном).

Надлишкові розчинні солі потім можуть бути видалені до бажаної провідності, наприклад, застосовуючи тангенціальне фільтрування, з подальшим видаленням води, щоб концентрувати золь.

Слід прийняти до уваги, що представлений винахід ґрунтується на здатності контролювати розмір пори у частинок, та здатності контролювати форму частинок, щоб отримати продукт у вигляді частинок, який має характеристики, прийнятні для даного кінцевого використання. Чинники, які слід контролювати в представлений винахід є описаними більш детально нижче:

Контрольоване утворення активних центрів під час осадження золь діоксиду титану на стадії осадження сульфату

Як буде зрозуміло кваліфікованому фахівцю в даній галузі, міцели є основними структурними одиницями діоксиду титану, виробленого за сульфатним способом. В процесі сульфатного способу кристаліти осаджуються з розчину титану та сірчаної кислоти; які в діаметрі мають близько 100Å. Потім дані кристаліти утворюють міцели, в яких зв'язуються разом за рахунок сульфат-іонів та води; як правило дані стабільні міцели утворюються з сотень кристалітів. Міцели мають лентикулярну форму, та основна вісь, як правило, має розмір приблизно 600Å.

Розмір міцели, які утворюються при осадження, може контролюватись шляхом зміни рівня ядер, які використовують в способі отримання золь. Як буде зрозуміло кваліфікованому фахівцю в даній галузі, спосіб утворення активних центрів Мекленбурга включає внесення затравки золь під час осадження з ядер, які представляють собою дрібно розмірні частинки діоксиду титану, щоб ініціювати або посилити ріст кристалів. В способі Блуменфельда відбувається самостійне утворення активних центрів, та умови контролюються щоб вплинути на ступінь самостійного утворення активних центрів. Інші способи осадження також відомі, та під час даних способів осадження розмір міцел може контролюватись аналогічним чином.

Загалом є прийнятним, що кожна міцела містить одне ядро, та що кількість міцел залишається постійною під час. В способі Мекленбурга, кількість міцел є функцією кількості введених зародкових центрів кристалізації. Оскільки TiO_2 осаджується, кінцевий розмір міцели, таким чином, також є функцією кількості зародкових центрів кристалізації: чим більше доступних зародкових центрів кристалізації, тим менші кінцеві міцели. Дані міцельні частинки потім будуть флокулювати в більші, менш чітко визначені частинки в стандартному осадженні; вони, як правило, є приблизно аж до ~2 мкм в стандартному осадженні сульфатним способом.

В способі Блуменфельда, зародкові центри кристалізації розвиваються спонтанно; водний TiOSO_4 (який згадується як "розчин, який містить TiOSO_4 ") вводять з ретельно контрольованою швидкістю в об'єм води (який згадується як "осадова вода"), який спочатку є великим за об'ємом в порівнянні з об'ємом розчину TiOSO_4 , який додається (розчин, який містить TiOSO_4). В даний момент, спочатку існує висока концентрація води, яка спрямовує реакцію

$\text{TiOSO}_4 + \text{зародки кристалізації} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

вправо та, таким чином, сприяє утворенню активних центрів анатазу. Оскільки подальше додавання водного TiOSO_4 триває, гідроліз TiO_2 припиняється через збільшення концентрації кислоти; та реакцію потім спрямовується вліво. Коли весь водний TiOSO_4 був введений, буде достатня кількість ядер, щоб продовжити осадження.

Дві змінні впливають на кількість зародкових центрів кристалізації; а саме:

i) Співвідношення об'єму розчину, який містить TiOSO_4 , та осадову воду, відомі як "співвідношення крапель".

ii) Фактичний час для повного введення необхідного об'єму розчину, який містить TiOSO_4 , до осадової води, відомий як "час падіння".

В представленому винаході, було визначено, що шляхом контролювання співвідношення крапель можливо вирощувати міцели в осадженні Блуменфельда в однаковому діапазоні розміру, як і в осадженні Мекленбурга (де рівень зародку кристалізації можуть змінювати за рахунок зміни об'єму доданих зародків кристалізації).

Якщо використовується спосіб інший ніж Мекленбурга або Блуменфельда, спосіб повинен бути проаналізованим, щоб визначити, чи утворюються зародки кристалізації *in situ* або *ex situ*. Якщо утворення активних центрів відбувається *ex situ*, меншого розміру пори будуть результатом застосування більших кількостей зародків кристалізації. Якщо утворення активних центрів відбувається *in situ*, час реакції може бути скорочено або збільшено розбавлення, щоб зменшити розмір пор.

В одному переважному варіанті здійснення, передбачається, що нанозоль діоксиду титану, є

золем, де осажені міцели діоксиду титану контролювалися, таким чином, щоб їх розмір становив від 10 до 150 нм або більше, (наприклад від 10 до 200 нм) наприклад, від 15 до 125 нм, або від 20 до 100 нм. В одному такому варіанті здійснення, передбачається, що нанозоль діоксид титану є золем, де осажені міцели діоксид титану контролювалися, таким чином, щоб
 5 їх розмір становив від 10 до 60 нм, наприклад, від 15 до 55 нм, та переважно від 20 до 50 нм. Наприклад, вони можуть мати розмір від 20 до 45 нм, або від 20 до 40 нм, або від 25 до 45 нм, або від 25 до 40 нм.

Чим більші міцели, тим більший розмір пори отриманих в результаті частинок діоксиду титану.

10 Розмір міцел може контролюватись в способі Мекленбурга за рахунок контролювання рівня утворення активних центрів. У зв'язку з цим, більш низький рівень зародків кристалізації дає більші міцели.

В одному варіанті здійснення, золь отримують з рівнем утворення активних центрів 0,1мас. % або більше, наприклад, 0,5мас. % або більше. В одному варіанті здійснення, золь отримують з рівнем утворення активних центрів 15мас. % або менше. В одному варіанті здійснення, золь отримують з рівнем утворення активних центрів від 1 до 15мас. %.

За рахунок контролювання, коли рівень утворення активних центрів знаходиться на нижній межі діапазону, наприклад від 0,1 до 5мас. %, або від 0,3 до 4,5мас. %, або від 0,5 до 4мас. %, або від 0,7 до 3,5мас. %, або від 1 до 3мас. %, отримують більші міцели, та, таким чином,
 20 більший розмір (діаметр) пори.

За рахунок контролювання, коли рівень утворення активних центрів знаходиться на верхній межі діапазону, наприклад від 5 до 15 мас. %, або від 5 до 12 мас. %, або від 5,5 до 10 мас. %, або від 6 до 8 мас. %, отримують менші міцели, та, таким чином, менший розмір (діаметр) пори.

Як зазначено вище, розмір міцели може контролюватись в способі Блуменфельда за
 25 рахунок варіювання співвідношення крапель. Підвищене співвідношення крапель дає більші міцели.

В одному варіанті здійснення, золь отримують, застосовуючи співвідношення крапель (співвідношення розчину до використовуваної води за об'ємом) 50:50 або більше, таке як 60:40 або більше. В одному варіанті здійснення, золь отримують, застосовуючи співвідношення крапель 99:1 або менше. В одному варіанті здійснення, золь отримують, застосовуючи співвідношення крапель від 50:50 до 99:1.

В одному варіанті здійснення, співвідношення крапель контролюють, щоб воно становило від приблизно 60:40 до 99: 1.

За рахунок контролювання, коли співвідношення крапель знаходиться на нижній межі діапазону, наприклад від 50:50 до 80:20, або від 50:50 до 78:22, або від 50:50 до 75:25, або від 60:40 до 75:25, або від 70:30 до 75:25, отримують менші міцели, та, таким чином менший розмір (діаметр) пори. В одному варіанті здійснення, співвідношення крапель контролюють, щоб воно становило від приблизно 60:40 до 80:20.

За рахунок контролювання, коли співвідношення крапель знаходиться на верхній межі діапазону, наприклад від 80:20 до 98:2, або від 82:18 до 98:2, або від 82:18 до 95:5, або від 85:15 до 98:2, або від 85:15 до 95:5, отримують більші міцели, та, таким чином, більший розмір (діаметр) пори. В одному варіанті здійснення, співвідношення крапель контролюють, щоб воно становило від приблизно 80:20 до 95:5.

Контрольована флокуляція шляхом регулювання pH

45 Коли золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, pH густої суспензії може контролюватись для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.

При застосуванні даної особливості, нанозоль діоксиду титану, який використовується в способі, флокулюється, таким чином, що золь, який передбачається для висушування, флокулюється до бажаного ступеня. Як обговорюється нижче, флокуляцію можуть контролювати, таким чином, щоб контролювати розмір пори, і/або питому площу поверхні, і/або форму частинок, отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану.

pH можуть регулювати так, щоб він знаходився ближче до ізоелектричної точки діоксиду титану, оскільки при цьому має місце більш високий ступінь флокуляції, або pH можуть регулювати так, щоб він знаходився далі від ізоелектричної точки діоксиду титану, оскільки при цьому має місце менший ступінь флокуляції.

Ізоелектрична точка, як правило, знаходиться при pH від 5 до 6.

Регулювання pH можуть здійснювати, застосовуючи кислоту (для зниження pH) або застосовуючи основу (для підвищення pH).

60 Наприклад, можуть використовувати сильну одноосновну кислоту, наприклад, одноосновну

кислоту, яка має рКа менше ніж або дорівнює -1,0, особливо, кислоту, яка має рКа менше ніж або дорівнює -1,5, та в одному варіанті здійснення кислоту, яка має рКа менше ніж або дорівнює -1,74. Приклади кислот, які можуть використовувати, включають соляну кислоту, бромистоводневу кислоту та азотну кислоту. Переважно використовують соляну кислоту.

5 В іншому варіанті здійснення, можуть використовувати сильну одноосновну основу, наприклад, одноосновну основу, яка має рКb менше ніж або дорівнює 1,0, особливо, основу, яка має рКb менше ніж або дорівнює 0,5, та в одному варіанті здійснення, яка має рКа менше ніж або дорівнює 0,3. Приклади основ, які можуть бути використані, включають гідроксид натрію та гідроксид калію.

10 Таким чином, в контрольованій флокуляції за представленим винаходом, кислоту або основу можуть додавати контрольованим способом так, що рН регулюють таким чином, що він знаходиться ближче до ізоелектричної точки або далі від ізоелектричної точки.

Коли рН регулюють так, що він знаходиться близько до ізоелектричної точки, густа суспензія є менш диспергованою (більш флокульованою). Це призводить до більших розмірів пор. Це також призводить до частинок, що мають шорстку зовнішню поверхню, та які з'являються "пухнастими". Таким чином, в одному варіанті здійснення, якщо такі характеристики є бажаними, рН може, відповідно, регулюватись, щоб знаходився в діапазоні від 4 до 7, переважно від 4,5 до 6,5, наприклад, від 5 до 6.

20 В одному варіанті здійснення рН регулюють, щоб він знаходився в межах 2,5 рН одиниць від ізоелектричної точки, переважно, в межах 2 рН одиниць, більш переважно, в межах 1,5 рН одиниць, та найбільш переважно, в межах 1 рН одиниці від ізоелектричну точку, таким чином, щоб отримати більші розміри пор і/або отримати частинки, які мають шорстку зовнішню поверхню, та які з'являються "пухнастими".

Коли рН регулюють так, що він знаходиться далеко від ізоелектричної точки, густа суспензія є більш диспергованою (менш флокульованою). Це призводить до менших розмірів пор. Це також призводить до частинок, що мають гладку зовнішню поверхню, та які є або тороїдальними, або сферичними. Таким чином, в одному варіанті здійснення, якщо такі характеристики є бажаними, рН можуть регулювати так, щоб знаходився в діапазоні від 0,5 до 4, переважно від 1 до 3,5, або від 1 до 3, наприклад, від 1,5 до 3. Альтернативно, рН можуть регулювати так, щоб знаходився в діапазоні від 7 до 12, переважно від 7,5 до 11,5, наприклад, від 8 до 11.

В одному варіанті здійснення рН регулюють так, що він є 3 рН одиниці або більше від ізоелектричної точки, переважно 3,5 рН одиниць або більше від ізоелектричної точки, більш переважно 4 рН одиниці або більше від ізоелектричної точки, та найбільш переважно 4,5 рН одиниць або більше, наприклад, 5 одиниць або більше, або 5,5 одиниць або більше, від ізоелектричної точки, таким чином, щоб отримати менші розміри пор, і/або отримати частинки, які мають гладку зовнішню поверхню, та які є або тороїдальними або сферичними.

40 При формуванні золю діоксиду титану, як відомо, густа суспензія пептизує. Це здійснюють, застосовуючи кислоту, зокрема, сильну одноосновну кислоту, наприклад, одноосновну кислоту, що має рКа менше ніж або дорівнює -1,0, зокрема, кислоту, яка має рКа менше ніж або дорівнює -1,5, та в одному варіанті здійснення, яка має рКа менше ніж або дорівнює -1,74.

Приклади кислот, які можуть використовувати для пептизації, включають соляну кислоту, бромистоводневу кислоту та азотну кислоту. Переважно використовують соляну кислоту.

45 Таким чином, в одному варіанті здійснення контрольованої флокуляції за представленим винаходом, дану стадію пептизації можуть здійснювати контрольованим способом так, що рН регулюють або, що він знаходиться ближче до ізоелектричної точки, або знаходиться далеко від ізоелектричної точки.

Контрольована флокуляція за рахунок контролю ізоелектричної точки

50 Коли золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густа суспензія, ізоелектричну точку діоксиду титану можуть контролювати для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.

При застосуванні даної особливості, нанозоль діоксиду титану, який використовується в способі, флокулюється, таким чином, що золь, який передбачається для висушування, флокулюється до бажаного ступеня. Флокуляцію можуть здійснювати під час утворення золю або після його утворення. Однак, золь, як передбачається для висушування, повинна бути флокульованою.

Як обговорюється нижче, флокуляцію можуть контролювати таким чином, щоб контролювати розмір пори, і/або питому площу поверхні, і/або форму частинок, отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану.

60 Ізоелектричну точку можуть регулювати таким чином, що вона знаходиться ближче до рН

густої суспензії/золю, оскільки при цьому має місце більш високий ступінь флокуляції, або ізоелектричну точку можуть регулювати так, що вона знаходиться далі від рН густої суспензії/золю, оскільки при цьому має місце менший ступінь флокуляції.

Ізоелектрична точка, як правило, знаходиться при рН від 5 до 6. Однак, дану ізоелектричну точку можуть регулювати, наприклад, шляхом додавання диспергуючого агента, який може підвищувати або знижувати ізоелектричну точку.

Можливо, що ізоелектричну точку регулюють перед, під час або після стадії пептизації утворення золю. В одному варіанті здійснення, дане регулювання можуть здійснювати на стадії пептизації утворення золю.

Коли ізоелектричну точку регулюють так, що вона знаходиться близько до рН, густа суспензія є менш диспергованою (більш флокульованою). Це призводить до більших розмірів пор. Це також призводить до частинок, які мають шорстку зовнішню поверхню, та які з'являються "пухнастими".

Таким чином, можливо, що в одному варіанті здійснення ізоелектричну точку регулюють так, що вона знаходиться в межах 3 рН одиниць від рН, переважно в межах 2,5 рН одиниць, більш переважно в межах 2 рН одиниць, наприклад в межах 1,5 одиниць, та найбільш переважно в межах 1 рН одиниць від рН, таким чином, щоб отримати більші розміри пор, і/або щоб отримати частинки, які мають шорстку зовнішню поверхню, та які з'являються "пухнастими".

Коли ізоелектричну точку регулюють так, що вона знаходиться далеко від рН, густа суспензія є більш диспергованою (менше флокульованою). Це призводить до менших розмірів пор. Це також призводить до частинок, які мають гладку зовнішню поверхню, та які є або тороїдальними або сферичними.

Таким чином, можливо, що в одному варіанті здійснення ізоелектричну точку регулюють так, що вона становить 3 рН одиниць або більше від рН, переважно 3,5 рН одиниць або більше від рН, більш переважно 4 рН одиниць або більше від рН, та найбільш переважно 4,5 рН одиниць або більше, наприклад, 5 одиниць або більше, або 5,5 одиниць або більше, від рН, таким чином, отримуючи менші розміри пор, і/або отримуючи частинки, які мають гладку зовнішню поверхню, та які є або тороїдальними або сферичними.

В одному варіанті здійснення, контрольована флокуляція досягається шляхом контактування нанозолю діоксиду титану з диспергуючим агентом.

Диспергуючий агент може, відповідно, включати один або більше матеріал диспергуючого агента, вибраний з: водорозчинних карбонових кислот, водорозчинних солей карбонових кислот, водорозчинних полікарбонових кислот, водорозчинних солей полікарбонових кислот, фосфатів та силікатів.

В одному варіанті здійснення, водорозчинна карбонова кислота є α -гідроксикарбоною кислотою. α -гідроксикарбонова кислота може містити одну, дві або три групи карбонової кислоти. Прикладами α -гідроксикарбонової кислоти, яку можуть використовувати є молочна кислота, гліколева кислота, яблучна кислота, винна кислота, мигдалева кислота та лимонна кислота.

В іншому варіанті здійснення, водорозчинною карбоною кислотою є β -гідроксикарбонова кислота.

Водорозчинною полікарбоною кислотою може бути дикарбонова кислота або трикарбонова кислота.

Загалом, лимонна кислота може бути кращим вибором завдяки її низькій вартості та доступності.

Диспергуючий агент будуть додавати до золю на рівні, таким чином, щоб досягти бажане регулювання ізоелектричної точки та, внаслідок цього, спричинити або більшу, або меншу флокуляцію. Більша флокуляція призведе до більшого розміру для флокульованих частинок.

В одному варіанті здійснення, диспергуючий агент додають до золю в кількості від 0,1 до 15 мас. %, наприклад, від 0,2 до 12 мас. % або від 0,5 до 10 мас. %.

Загалом, густа суспензія матиме рН близький до природної ізоелектричної точки, та, таким чином, застосування невеликої кількості диспергуючого агента гарантує те, що існує близькість між ізоелектричною точкою та рН. Це призводить до більших розмірів пор та більших питомих площ поверхні для частинок діоксиду титану. Наприклад, кількість диспергуючого агента може бути від 0,1 до 5 мас. %, наприклад, від 0,3 до 4 мас. % або від 0,5 до 3 мас. %, наприклад, від 1 до 2,5 мас. %.

На відміну від цього, застосування більшої кількості диспергуючого агента гарантує, що існує велика різниця між ізоелектричною точкою та рН. Це призводить до менших розмірів пор та менших питомих площ поверхні для частинок діоксиду титану. Наприклад, кількість диспергуючого агента може бути від 6 до 15 мас. %, наприклад, від 7 до 13 мас. % або від 8 до

12 мас. %, наприклад, від приблизно 9 до 10 мас. %.

Контрольоване висушування під час осаження висушених частинок діоксиду титану з золю діоксиду титану

В способі за представленим винаходом передбачається тільки прийнятний флокульований золь, золь потім піддають процесу висушування.

Температуру, яку використовують під час стадії висушування, можуть контролювати, таким чином, щоб контролювати морфологію отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану. Переважно, температуру контролюють, таким чином, щоб контролювати форму частинок, отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану.

Більша температура висушування в результаті призводить до тороїдальних (форми пончика) частинок, та менша температура висушування в результаті призводить до частинок більш сферичної форми.

В одному варіанті здійснення, температура висушування становить від 50 до 350 °C, наприклад, від 75 до 325 °C, або від 100 до 300 °C.

Застосування меншої температури висушування в результаті призводить до більш сферичної форми частинок. Наприклад, температура висушування може становити від 50 до 150 °C, наприклад, від 75 до 140 °C, або від 100 до 125 °C.

Застосування більшої температури висушування в результаті призводить до більш тороїдальної форми частинок. Наприклад, температура висушування може становити від 160 до 350 °C, наприклад, від 200 до 300 °C, або від 220 до 280 °C.

Спосіб висушування може представляти собою відповідним чином висушування при розпиленні або термічне висушування. Переважно, спосіб висушування є висушуванням при розпиленні.

Золь, як висушений, в одному варіанті здійснення може мати вміст твердих речовин від 1 % до 35 % мас./мас., наприклад від 2 до 25 % мас./мас., або від 5 до 20 % мас./мас., або від 10 до 18 % мас./мас.

Звичайно, якщо при використанні способу за винаходом, вирішується не контролювати форму частинок шляхом використання температури висушування, то можуть використовувати будь-який відомий спосіб висушування. Це включає висушування при замороженні, термічне висушування та висушування при розпиленні.

Необов'язкові стадії

Можливо, що частинки діоксиду титану промивають, але це не є суттєвим. Якщо частинки промивають, Можливо, що промивання здійснюють для зниження рівня солей, та таким чином провідності. В одному варіанті здійснення промивання здійснюють, щоб отримати провідність меншу, ніж 2 мс/см.

Оскільки рівень солі (та, таким чином, провідність) зменшується, то зменшується і екранування зарядів, дозволяючи силам відштовхування бути вираженими та, відповідно, є дозволені вільні реконфігурації частинок та щільніше пакування. Це означає, що може бути досягнута більша площа поверхні. Крім того, поведінка гелеутворення золю мабуть, зменшиться, коли провідність знижується, та більші концентрації частинок в золю можуть бути можливими.

В іншому варіанті здійснення, однак, частинки не промивають.

Необов'язкові компоненти

Залежно від передбачуваного кінцевого застосування діоксиду титану, інші компоненти також можуть бути присутніми під час виробництва діоксиду титану. Вони, наприклад, можуть вводитися в золь перед тим, як золь висушують.

В одному варіанті здійснення, один або більше активних каталітичних компонентів, таких як вольфрам або ванадій, є включеними в процес виробництва частинок діоксиду титану. Вони роблять продукт прийнятним для каталітичних відновлювальних одиниць, таких як SCR (селективного каталітичного відновлення) одиниць для автомобільних та стаціонарних застосувань.

В іншому варіанті здійснення, один або більше термічних стабілізуючих компонентів, таких як оксид кремнію, оксид церію або оксид лантану, є включеними в процес виробництва частинок діоксиду титану. Це допомагає в забезпеченні великих питомих площ поверхні, які можуть підтримуватися, коли продукт використовується в застосуваннях, в яких мають місце підвищені температури.

В іншому варіанті здійснення, можуть використовувати один або більше агентів формування на підкладці, таких як наносфери полістирольного латексу (PSL). PSL або будь-який інший агент формування на підкладці можуть змішувати із золем перед висушуванням. Отримані в результаті частинки потім можуть додатково піддавати термообробці, щоб видалити агент

формування на підкладці, утворюючи високопористі частинки. Агентів формування на підкладці є відомими кваліфікованому фахівцю в даній галузі, та застосування агентів формування на підкладці обговорюється, наприклад, в Nandiyanto et al, Chemical Engineering Journal 152 (2009) 293-296.

5 При застосуванні одного або більше агентів формування на підкладці, продукти, отримані за винаходом, можуть бути забезпечені з більшим рівнем внутрішніх пор.

Застосування

Представлений винахід може використовувати для виробництва частинок діоксиду титану, прийнятних для застосування в чисельних застосуваннях, як описано далі нижче. Залежно від передбачуваного використання, кваліфікований фахівець зможе визначити бажані характеристики морфології діоксиду титану, наприклад, з точки зору розміру пор і/або форми частинок, та потім може контролювати спосіб виготовлення, як описано вище, щоб отримати зазначені бажані характеристики.

15 Одне переважне застосування частинок полягає у виробництві каталітичних продуктів, наприклад, частинки можуть використовувати як носій каталізатора, але інші прийнятні кінцеві застосування також розглядаються, як обговорюється нижче.

Каталізатори викидів

20 Частинки діоксиду титану можуть бути виготовлені таким чином, що це призводить до утворення великих розмірів пор, та, внаслідок цього, великих площ поверхні, коли кінцеве застосування є передбаченим, що включає забезпечення діоксиду титану як носія каталізатора, наприклад, в залежності від каталізаторів викидів.

25 Частинки діоксиду титану можуть використовувати як носій для каталізаторів, які використовуються для зменшення або усунення шкідливих газів перед їх випуском в атмосферу. Приклади використання включають застосування в пересувних дорожніх системах (таких як автомобілі, мотоцикли та вантажівки); пересувних позашляхових застосуваннях (таких як залізничні та морські) та стаціонарних застосуваннях (таких як електростанції та установки для спалювання відходів).

30 Каталізатори, які можуть бути передбачені на частинках діоксиду титану, включають рутеній, родій, паладій, іридій, платину, осмій, залізо, кобальт, нікель, мідь, срібло, ванадій, вольфрам, хром та молібден. В даних галузях перевагу надають платині, паладію та ванадію. Дані каталізатори можуть перетворювати оксиди азоту, монооксиди вуглецю та оксиди сірки в менш шкідливі речовини. Вольфрам також використовується, зокрема, в селективному каталітичному відновленні.

35 Селективне каталітичне відновлення (SCR) газів на основі азоту є можливим в присутності аміаку. Дані гази на основі азоту включають оксид азоту (NO), діоксид азоту (NO₂) та закис азоту (N₂O); вони мають шкідливі дії на навколишнє середовище, такі як внесок в приповерхневий шар озону, формування кислотних дощів та глобальне потепління. Вони також викликають і/або посилюють медичні проблеми, такі як проблеми з диханням.

40 Видалення цих газів може бути досягнуто шляхом пропускання газів викидів разом з аміаком над каталізатором, таким як платина або ванадій.

Для того, щоб досягти високої ефективності, велика площа поверхні є необхідною, щоб дозволити максимальний контакт газу з одиницею площі каталізатора. Діоксид титану, оксид алюмінію та цеоліти є загальними каталітичними носіями, які можуть забезпечити дану велику площу поверхні.

45 Існують два основних способи виробництва, за якими: i) екструдують керамічні пористі структури, зроблені з діоксиду титану, оксиду алюмінію або цеолітів, змішують з активними каталізаторами в носії перед екструдуванням та ii) керамічні або металічні пористі структури, який потім занурюють в густу суспензію, яка містить діоксид титану та активні каталізатори, які потім висушують; це є відомим як покриття пористого оксиду.

50 В одному варіанті здійснення, каталітичний пористий діоксид титану є присутнім на підкладці. Приклади матеріалів основи включають скло, кераміку, метал, пластик, цемент, бетон, асфальт, текстиль та папір. Підкладка може бути пористою або непористою. Приклади пористих підкладок включають мат з волокон, цеоліт або пористу плівку. Термін "на підкладці" стосується каталітичного пористого діоксиду титану, який передбачається, щонайменше, на частині поверхні носія. Якщо підкладка є пористою, термін "на підкладці" додатково включає можливість того, що каталітичний пористий діоксид титану є присутнім в межах деяких або всіх пор носія.

60 В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть використовувати як носій або покриття з пористого оксиду для селективного каталітичного відновлення одиниць. В такому варіанті здійснення, буде бажаним отримати частинки діоксиду титану, які мають великі розміри

пор, тому що тоді пористий діоксид титану буде мати велику площу поверхні.

В одному такому варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані таким чином, що мають тороїдальну форму, тому що дана форма може допускати покращену проникність при використанні в таких застосуваннях, як селективні каталітичні одиниці відновлення (SCR) для автомобілів та стаціонарних застосувань.

В іншому варіанті здійснення, при отриманні частинок, золь діоксиду титану можуть змішувати з активними каталізаторами до висушування при розпиленні. В такому варіанті здійснення, буде бажаним отримати частинки діоксиду титану, які мають великі розміри пор, тому що тоді пористий діоксид титану буде мати велику площу поверхні. Це в результаті призведе до великої площі поверхні пористого матеріалу, який має каталітичну активність. Такі активні каталізатори включають рутеній, родій, паладій, іридій, платину, осмій, залізо, кобальт, нікель, мідь, срібло, вольфрам, ванадій, хром та молібден.

В ще одному варіанті здійснення, отримують частинки діоксиду титану, які мають великі розміри пор, тому що тоді пористий діоксид титану буде мати велику площу поверхні, та золь діоксиду титану змішують зі сполуками до висушування при розпиленні, що допомагає підтримувати його велику площу поверхні при дії підвищених температур. У зв'язку з цим, є відомим, що діоксид титану, який використовується для керамічних екструзій або як покриття з пористих оксидів, може бути схильним до зменшення площі поверхні в результаті дії підвищених температур, при яких каталізатори експлуатуються. Застосовуючи певні сполуки, цей ефект може бути зменшений. Дані сполуки включають оксид вольфраму (vi) з попередника, такого як метавольфрамат амонію або паравольфрамат амонію, оксид лантану з попередника, такого як гексагідрат нітрату лантану, оксид церію з попередника, такого як гексагідрат нітрату церію, та оксид кремнію з попередника, такого як кремнієва кислота. Використовувати можуть одну або більше таких сполук. Такі сполуки можуть додавати до золю перед висушуванням при розпиленні. Вони можуть бути включені безпосередньо перед висушуванням при розпиленні, або можуть додаватися під час частини сульфатного способу. Наприклад, метавольфрамат амонію може бути введений на стадії осадження сульфатного способу.

Інший варіант здійснення представляє собою застосування пористого діоксиду титану у виробництві фільтру частинок дизельного палива (DPF)/одиниць комбінації SCR. У спробі зменшити розмір одиниці, в той же час зберігаючи ефективність, виробники намагаються об'єднати ці дві одиниці в межах систем контролю за викидами. Однак, застосовуючи загальноприйнятий діоксид титану, як фільтр, підвищений зворотний тиск буде отриманий в результаті через низьку пористість структури. Застосування пористого діоксиду титану дозволить проходити потоку газу через фільтр зі зниженим зворотним тиском, але підтримуватиме гарне співвідношення контакту газ - твердий матеріал.

В одному варіанті здійснення за винаходом частинки діоксиду титану можуть отримувати, таким чином, що вони мають тороїдальну форму, оскільки дана форма забезпечує підвищену проникність для потоку газу (DPF), а також покращену питому площу поверхні для селективного каталітичного відновлення (SCR).

Крім того, діоксид титану може бути покритий оксидом кремнію або подібним, щоб забезпечити покращену термічну активність.

Хімічний каталіз

Частинки діоксиду титану можуть бути отримані за способом, що призводить до великих розмірів пор, та внаслідок цього великі площі поверхні. Це може бути практично значимий, коли є передбаченими кінцеві застосування, які включають забезпечення діоксиду титану як носія каталізатора, наприклад, стосовно хімічних каталізаторів.

Приклади включають десульфуріацію газів в нафтовій промисловості за допомогою процесу Клауса, в результаті якого кульки пористого діоксиду титану діють як каталізатор, щоб сприяти гідролізу карбонільного сульфідів та дисульфідів вуглецю до сірководню та діоксиду вуглецю. Відомо, що діоксид титану дає покращений показник перетворення в порівнянні з каталізаторами на основі оксиду алюмінію. В одному варіанті здійснення, пористий діоксид титану буде мати покращений контакт газу з твердим матеріалом, та, таким чином, посилити хімічні процеси, такі як процес Клауса.

В іншому варіанті здійснення, пористий діоксид титану можуть змішувати зі зв'язувальною речовиною та екструдувати з утворенням пелетів з великою площею поверхні діоксиду титану для застосування як хімічного каталізатора або хімічного носія каталізатора.

В ще одному варіанті здійснення, кульки пористого діоксиду титану або екструдат можуть піддавати процесу просочування, в результаті чого каталітичні промотори, такі як молібден, нікель, кобальт, тощо, або їх суміш, можуть просочуватись в пори пористого діоксиду титану.

В іншому варіанті здійснення, додавання термічного стабілізатора (такого як

метавольфрамат амонію або паравольфрамат амонію, оксид лантану з попередника, такого як гексагідрат нітрату лантану, оксид церію з попередника, такого як гексагідрат нітрату церію, та оксид кремнію з попередника, такого як кремнієва кислота) можуть використовувати, щоб покращити ефективність каталізатора шляхом підтримки великої площі поверхні за БЕТ при підвищених температурах.

Фотокаталітичні варіанти здійснення - самоочищення, антибактеріальне очищення, очищення повітря

Частинки діоксиду титану можуть бути отримані за способом, що призводить до великих розмірів пор, та внаслідок цього великих площ поверхні. Це може бути практично значимий, коли є передбаченими каталітичні кінцеві застосування, такі як ті, що стосуються фотокаталізу.

Добре відомо, що TiO_2 є ефективним та помірним фотокаталізатор. Фотони з енергією, більше, ніж або дорівнює ширині забороненої зони TiO_2 (3,2 еВ для фази анатазу), які вдаряють кристал TiO_2 , електрон збуджується, який, в свою чергу, стрибає з валентної зони в зону незайнятої провідності. Це призводить до електронних пар в зоні провідності та позитивних електронних дірок у валентній зоні. Вони, в свою чергу, можуть далі реагувати з O_2 з утворенням гідроксильного радикала O_2^- та з H_2O з утворенням гідроксильного радикала OH , відповідно. Ці радикали є надзвичайно реакційноздатними та будуть розкладати органічну речовину.

В одному варіанті здійснення, передбаченим може бути пористий діоксид титану з великою площею поверхні, так як це призведе до більших електронних пар та дірок на поверхні та, таким чином, буде більш фотокаталітичним. Це можуть використовувати з метою самоочищення, якщо вони включені до матеріалів, таких як зовнішні покриття, бетон, плитки, екструдовані керамічні фасції, пластмаси, текстильні вироби, тощо.

В іншому варіанті здійснення, передбаченим може бути матеріал діоксиду титану, який є пористим, але не є нанорозмірним (наприклад, з розміром частинки 1 мікрон або більше), який в результаті призведе до більш низького ступеня розсіювання світла/більш низького показника заломлення, що дозволяє використовувати пористий діоксид титану для самоочищення в кольорових системах, які мають більш низьку міцність в порівнянні з тонуванням пігментним діоксидом титану.

В іншому варіанті здійснення, легуючі добавки можуть бути додані в процесі виробництва частинок діоксиду титану. Це призводить до подальшого покращення каталітичної ефективності пористого діоксиду титану. Крім того, певні легуючі добавки можуть змінювати ширину забороненої зони та, таким чином, можуть змінювати реактивність каталізатора при різних довжинах хвиль світла. Приклади легуючих добавок включають i) благородні метали: золото, нікель, азот, паладій, платину, родій, срібло, олово та ванадій,

ii) катіонні метали: алюміній, церій, хром, кобальт, мідь, ербій, європій, гадоліній, залізо, лантан, марганець, молібден, неодим, нікель, осмій, празеодим, реній, рутеній, самарій, ванадій та цинк та iii) аніонні неметали: вуглець, фтор, азот, фосфор та сірку.

В одному варіанті здійснення, каталітичний пористий діоксид титану може бути змішаний з реагентною рідиною та опромінений видимим світлом, щоб забезпечити хімічну реакцію одного або декількох компонентів реагентної рідини. Каталітичний пористий діоксид титану може потім бути відновленим з рідини та переробленим для застосування в іншій частині реагентної рідини. Каталітичний пористий діоксид титану можуть використовувати замість загальних металевих каталізаторів, таких як кобальт, нікель, мідь, золото, іридій, лантан, нікель, осмій, платину, паладій, родій, рутеній, срібло, стронцій, ітрій, цирконій і олово.

В іншому варіанті здійснення, каталітичний пористий діоксид титану бути присутнім на носії, та реагентна рідина може протікати в контакт з носієм та композицією, а також при опроміненні світлом, забезпечує хімічну реакцію одного або декількох компонентів реагентної рідини. В даній конфігурації, каталітичний пористий діоксид титану може бути схильним до постійного потоку рідини та не вимагає відокремлення каталітичного пористого діоксиду титану від рідини після того, як реакцію здійснюють. Наприклад, каталітичний пористий діоксид титану можуть застосовувати до носія, наприклад, система автомобільних викидів, де система викидів оснащена джерелом видимого або УФ світла, такого як волоконно-оптичне джерело світла або джерело LED світла. Опромінення каталітичного пористого діоксиду титану в процесі роботи автомобільного двигуна може забезпечити розкладання органічних сполук та та інших забруднюючих речовин, що утворюються в двигуні екологічно прийнятних речовин.

В іншому варіанті здійснення, каталітичний пористий діоксид титану може бути присутнім на поверхні, яка контактує з різними забруднювачами навколишнього середовища або забруднювачами, такими як бруд, жир та інші органічні та неорганічні забруднювачі та домішки. Каталітичний пористий діоксид титану, необов'язково у вигляді композиції, яка містить

каталітичний пористий діоксид титану, застосовують до поверхні, та поверхню опромінюють УФ/видимим світлом в той час як забруднюючі або домішки контактують з поверхнею. При дії УФ/видимого світла, поверхня стає "самоочищувальною", оскільки вона розкладає або інактивує забруднюючі речовини або домішки. Наприклад, самоочищуюче скло може мати прозоре або напівпрозоре покриття каталітичного пористого діоксиду титану, нанесеного на один або обидва боки скла. Забруднюючі речовини, які контактують зі склом, потім можуть розкладатися, коли скло піддається впливу УФ/видимого світла.

В іншому варіанті здійснення, каталітичний пористий діоксид титану може бути присутнім на поверхні, яка піддається впливу мікробів (таких як бактерії і гриби) і/або вірусів. При дії УФ/видимого світла, така поверхня може бути "дезінфікуючою поверхнею" так як вона знешкоджує або інактивує мікроби і/або віруси, які є присутніми на поверхні. Наприклад, поверхні в житлових, промислових або лікарняних оточуючих умовах можуть мати покриття з каталітичного пористого діоксиду титану, нанесеного на поверхню. Мікроби і/або віруси, які контактують з поверхнею потім можуть бути знешкодженими або інактивованими, коли поверхню піддається впливу УФ/видимого світла. Приклади поверхонь, які можуть бути зроблені в дезінфікуючих поверхнях включають стільниці, підлоги, стіни, ручки, перемикачі, кнопки, клавіатури, телефони, рами ліжок та поверхні медичних інструментів.

Каталітичний пористий діоксид титану також може бути нанесений на поверхню, щоб забезпечити тимчасову дезінфекцію поверхні. Наприклад, каталітичний пористий діоксид титану може бути введений в композицію для очищення. Композиція для очищення може бути у вигляді рідини, піни або лосьйону. Застосування композиції для очищення поверхні, з наступним впливом на поверхню УФ/видимого світла, може спричинити руйнування або інактивацію мікробів або вірусів, які є присутніми на поверхні. Такі композиції для очищення можуть бути сформульовані для застосування на шкірі, щоб забезпечити дезінфекцію особистої гігієни.

В ще одному варіанті здійснення, каталітичний пористий діоксид титану можуть використовувати в композитних матеріалах, включаючи полімерні композити, тканини та неткані матеріали. Наприклад, каталітичний пористий діоксид титану може бути включений з волокнами в текстильні тканини. Дані тканини можуть забезпечити розкладання забруднюючих речовин в контакт з тканиною, коли піддають дії УФ/видимого світла, що в результаті призводить до самоочищення і/або само дезінфекції тканин.

Каталітичний пористий діоксид титану також може бути використаний для очищення повітря і/або води. Наприклад, каталітичний пористий діоксид титану може бути змішаний із забрудненим повітрям або водою та опромінений УФ/видимим світлом. Забруднюючі речовини в повітрі або воді можуть бути розкладені на речовини, які більш легко відокремлюються від повітря або води. Наприклад, забруднюючі речовини, який містить органічні речовини та галогеновані речовини можуть розкладатися до діоксиду вуглецю та галогенідних іонів, які потім можуть бути відокремлені від повітря або води. У випадку очищення повітря, розкладання забруднюючих речовин, таких як NO та NO₂ або індивідуально або разом та летких органічних сполук (VOC) також може в результаті призвести до більш чистого повітря та контролю запахів в повітрі.

Вивільнення лікарського засобу

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу, таким чином, щоб бути порожнистими, або пористими з великим розміром пор, або сферичними з високошорсткою поверхнею. Дані частинки діоксиду титану можуть використовувати як носій в системі доставки лікарського засобу, в результаті чого активний інгредієнт просочується в порожнисту частинку або в пори високопористої частинки.

Пористі частинки з низькою щільністю ідеально підходять для легеневої доставки лікарського засобу внаслідок їх аеродинамічної форми, яка призводить до утворення гарного легеневого розподілення.

В іншому варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу, таким чином, щоб бути порожнистими, або пористими з великим розміром пор, або сферичними з високошорсткою поверхнею, та дані частинки просочують активним інгредієнтом та потім покривають здатним до розкладання покриттям, в результаті чого покриття розкладається після доставки, наприклад, в шлунково-кишковому (ШК) тракті. Види доставки включають негайне, термочутливе вивільнення та контрольоване вивільнення.

Інший варіант здійснення включає отримання частинок діоксиду титану з великими розмірами пор в способі, в якому також існує просочування магнетиту, або іншої здатної до детектування речовини, в пористому діоксиді титану. Альтернативно, частинки діоксиду титану з великими розмірами пор отримують, з подальшим інкапсулювання магнетиту (або іншої здатної до детектування речовини) шляхом висушування при розпиленні золю діоксиду титану з

магнетитом або іншою здатною до детектування речовиною. Частинки, отримані таким чином, є прийнятними для застосування як внутрішньосудинних зондів для діагностичних цілей, таких як отримання зображення.

Інший варіант здійснення включає отримання частинок діоксиду титану з великими розмірами пор і/або порожнистими частинками діоксиду титану і/або високошорстких сферичних частинок діоксиду титану, в способі, в якому також існує просочування активною(ими) речовиною(ами) в порожнисту/ пористу/шорстку поверхню діоксиду титану. Дані частинки можуть використовувати як систему доставки лікарського засобу, який використовується для активного та пасивного націлювання.

Упаковування, здатні до біорозкладання

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу, таким чином, щоб бути порожнистими, або пористими з великими розмірами пор, або сферичними з високошорсткими поверхнями. Дані частинки діоксиду титану можуть використовувати як засіб для упакування, що здатний до біорозкладання, після попередньо визначеного періоду часу.

Це включає інкапсулювання частинки зі сполукою, яка буде фотокаталітично розкладатися після попередньо визначеного періоду часу. Зазначена частинка потім з плином часу почне фотокаталітично розкладати упакування, в яке вона введена.

Легування Nb для провідного покриття

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу, таким чином, щоб бути порожнистими, або пористими з великими розмірами пор. Дані частинки діоксиду титану можуть бути леговані ніобієм. Відповідно, напівпровідникова природа діоксиду титану може бути модифікована, таким чином, що частинки напроти стають провідником. Частинки можуть бути потім використані в провідних покриттях.

В цьому відношенні, можливим є створити провідні покриття на основі таких легованих частинок для застосування в екранах дисплеїв або органічних світлодіодах. Пористі або порожнисті частинки діоксиду титану, які мають відносно великий розмір частинки (вище нанорозміру, наприклад 1 мікрон в діаметрі або більше) демонструють більш низький ступінь розсіювання світла в порівнянні з діоксидом титану, виробленим для його пігментних властивостей. В результаті, можливим є створити прозоре покриття, яке може бути використане для цілей відображення.

В одному варіанті здійснення, пористий або порожнистою частинки діоксиду титану отримують за способом за винаходом, та які були легованими ніобієм під час виробничого процесу. Вони демонструють прозорість та провідність та можуть використовуватись в таких застосуваннях як дисплеї обладнання або органічні світлодіоди.

Чутливі барвники сонячних батарей (DSSCs)

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор та таким чином, щоб мати велику площу поверхні.

Напівпровідникові властивості діоксиду титану, в поєднанні з їх великою площею поверхні та високопористою структурою, означає, що ці частинки можуть використовуватись як напівпровідникові плівки в DSSC (чутливих барвниках сонячних батарей).

Наприклад, електричний струм отримують, коли молекули барвника збуджуються під дією світла. Збуджені молекули барвника переносять електрони в зону провідності матеріалу, який проводить електрони до колектора струму, підключеного до електричного кола з навантаженням. Високопориста структура діоксиду титану дає велику площу поверхні, та таким чином високий рівень поглинання молекул барвника на пористій структурі діоксиду титану, таким чином, в результаті призводячи до підвищення ефективності комірки.

У ще одному варіанті здійснення, пористий матеріал діоксиду титану можуть використовувати як напівпровідникової плівки в гнучкому DSSC. Низька температура затвердіння є можливою завдяки покращеним контактам первинних частинок у вигляді агрегованих частинок, таким чином в результаті призводячи до ефективної електричної провідності поперек частинок. Наприклад, DSSC може бути створений на гнучкому пластиковому субстраті, що вимагає низьких температур затвердіння.

В ще одному варіанті здійснення, сенсibilізуючий барвник для застосування в DSSC можуть додавати в пористу структуру діоксиду титану під час виробництва діоксиду титану або після того, як отримують висушений діоксид титану. Матеріал, таким чином, буде поставлятися з попередньо введеним барвником, таким чином усуваючи тривалий процес вмирання електрода при виготовленні DSSC. Це дозволило б скоротити як час, так і складність виробництва DSSC, та потенційно збільшити поглинання барвника в каталітичному матеріалі, таким чином,

збільшуючи потенційну ефективність комірки.

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з контрольованим розміром пор.

В DSSC застосуваннях може бути корисним для частинки діоксиду титану те, що вони можуть мати свої пористі структури, а саме "налаштовані" для кінцевого використання. В DSSC застосуваннях, TiO_2 має барвник, адсорбований на його поверхні та чим більш барвника, який є доступним по електроліту, та тим більше, його знаходиться в контакті з TiO_2 , тим краще перенесення електрона. Таким чином, шляхом налаштування системи пор (наприклад, з точки зору кількості пор, розмір пор), потенційна ефективність сонячного елемента може бути покращеною.

УФ захист

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор, та, таким чином, щоб мати велику площу поверхні. Переважно частинки є більші ніж нанорозмірні, наприклад 1 мікрон в діаметрі або більше.

Завдяки даним частинкам, які мають відносно великий розмір частинки, поряд з високо структурованою пористою природою, подібно до того, що у аерогелю, частинки будуть мати низький показник заломлення. Таким чином частинки можуть використовувати для отримання матеріалу, наприклад, покриття із захисними від УФ властивостями. Матеріал може бути прозорим.

В одному такому варіанті здійснення пористий діоксид титану може бути покритий покриттям оксиду кремнію; він буде замикає фотоактивність TiO_2 , та внаслідок цього зробить відмінний продукт для захисту від УФ-випромінювання.

Дані частинки можуть бути використані в засобах особистої гігієни та косметичних препаратах, таких як сонцезахисні засоби, зволожувачі, основи кольору, помади, бальзам для губ, продуктів за доглядом за ногами та мазей. Дані частинки також можуть бути використані в покриттях та композиціях кам'яної кладки, наприклад, в автомобільних покриттях, дерев'яних покриттях, будівельних покриттях, покриттях скла, підлогах, поверхнях басейну, а також в цементі або бетонних покриттях.

В одному варіанті здійснення пористий частинки діоксиду титану можуть бути покриті оксидом кремнію, щоб забезпечити ефективний УФ захист для застосування в пластмасах. Наприклад, частинки з покриттям діоксиду кремнію можуть бути включені в полімер, такий як пластикові контейнери, віконні рами, удівельні роз'їзди, тощо, та це може забезпечити захист полімеру від УФ світла. Це призведе до більшої міцності та тривалості життя пластмас, які піддаються дії УФ світла.

В іншому варіанті здійснення частинки можуть бути інкапсульованими в оксид кремнію, наприклад, стабільний нанозоль оксиду кремнію може бути змішаним з зоєм TiO_2 перед висушуванням. Суміш потім буде висушеною при розпиленні в умовах прийнятих для інкапсуляції; це в результаті призведе до кульок діоксиду титану, інкапсульованих в оксид кремнію, завдяки міграції менших наночастинок оксиду кремнію зовнішнього краю краплі в процесі висушування при розпиленні. Це забезпечить частинку, повністю інкапсульовану в оксид кремнію, та, таким чином, забезпечить частинку з ефективними властивостями захисту від УФ променів, що може бути використані в будь-якій ситуації, де є необхідним захисне покриття від УФ променів.

В інших варіантах здійснення пористий матеріал діоксиду титану може бути легований металами, такими як Fe, Cr, Mn, Ce, Ni, Cu, Sn, Al, Pb, Ag, Zr, Zn, Co, Mo та W, або неметалами, такими як B, C, N, P, As, S, Se, Te, F, Cl, Br та I. Легування даними елементами може привести до збільшення каталітичних властивостей і/або зниження каталітичних властивостей; таким чином можливим є збільшити захисні УФ властивості. Наприклад, можуть використовувати спів осадження, щоб легувати перехідні метали в ґратки діоксиду титану, в результаті чого легуючий компонент додають до сульфатного розчину діоксиду титану; він потім випадає в осад даючи в результаті легований діоксид титану. Це дозволило б покращити УФ захист через зміни в забороненій зоні, зменшуючи фотокаталіз.

В наступному варіанті здійснення пористий діоксид титану можуть піддавати прожарюванню; це перетворює кристалічну структуру зі структури анатазу в структуру рутилу. Це, таким чином, робить частинки менш фотоактивними, оскільки структура рутилу діоксиду титану є менш фото активною, ніж форма анатазу. Звичайно, частинки рутилу діоксиду титану можуть бути також отримані в золі в першу чергу. Використання рутилу діоксиду титану може бути корисним в застосуваннях щодо УФ захисту, такого як зазначено вище.

CICP (комплексні неорганічні кольорові пігменти)

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор, та, таким чином, щоб мати велику площу поверхні.

Даний пористий матеріал діоксиду титану можуть використовувати як основу для CISCР матеріалів, завдяки його високопористій природі та великій площі поверхні.

Наприклад, основа з діоксиду титану можуть поєднувати з одним або більше іонами металів, такими як сурма, хром, нікель, марганець, залізо, ніобій, олово, вольфрам, ванадій, цинк або кобальт. Суміш потім можна прожарювати, отримуючи висококольорові, з інтенсивним забарвленням пігменти.

10 Розкладання води

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор.

В одному такому варіанті здійснення, пористий матеріал діоксид титану можуть використовувати як каталітичний матеріал для отримання водню та кисню шляхом розкладання води.

15 Наприклад, вода, що містить каталітичну композицію, може бути розкладений на водень та кисень за рахунок фото каталізу, коли воду опромінюють УФ/видимим світлом. Альтернативно це розкладання може бути здійснено в фотохімічній камері, яка має фото-анод, що містить четвертинний оксид. Застосування фотоелектрохімічної комірки має ту перевагу, що вона може

20 забезпечити роздільний збір водню та кисню з комірки.

Літій-іонний акумулятор

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор.

В одному такому варіанті здійснення, пористий діоксид титану матеріал можуть використовувати як електрод в літій-іонній батареї, завдяки високопористій природі та гарним контактам всередині між частинками в агрегованій частинці. Це забезпечує ефективне перенесення іонів літію та привілейоване іон-обмінне співвідношення, яке в результаті призводить до високого значення потужності заряду/розряду та гарних кінетичних характеристик. Також виникає менше проблем з безпекою ніж при використанні

30 загальноприйнятих батарей з вуглець-негативним електродом.

Сенсори

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор, та, таким чином, щоб мати велику площу поверхні.

35 В такому варіанті здійснення, напівпровідникові та каталітичні властивості діоксиду титану можуть використовувати для зондування газів. Таким чином, частинки діоксиду титану можуть використовувати як сенсорний матеріал.

Процес зондування є основним поверхневим процесом між поверхнею TiO_2 та молекулами газу; таким чином пористі частинки дають чудових кандидатів, завдяки високопористій

40 структурі та великій площі поверхні.

Діоксиду титану можуть використовувати як сенсор газу, оскільки електропровідність діоксиду титану може змінюватися в залежності від хімічного складу навколишнього середовища. Електричний опір частинок діоксиду титану (або матеріалу, який містить частинки діоксиду титану) можуть вимірювати в середовищі та порівнювати з електричним опором в

45 контрольному середовищі. Різниця між виміряним опором та контрольним опором може бути співвіднесена з кількістю і/або ідентичністю газу в навколишньому середовищі.

Приклади газів, які можуть бути ідентифіковані і/або виміряні, включають водень, монооксид вуглецю, сірководень та воду, ацетон, етанол та метанол. Деякі сенсори на основі діоксиду титану можуть використовувати при низьких температурах, в той час як інші є прийнятними для

50 підвищених температур.

В наступному варіанті здійснення пористий діоксид титану може бути легований металами, такими як Al, Pd, Pt, Nb, Cr, Pt, Ta, K та La; це дозволить підвищити селективність та чутливість пористих частинок діоксиду титану для застосування як газового аналізатора.

Паливні елементи

55 В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор, та, таким чином, щоб мати велику площу поверхні.

В одному такому варіанті здійснення, в зв'язку з високою питомою площею поверхні та її напівпровідниковими властивостями, пористі частинки діоксиду титану можуть використовувати як носій каталізатора в паливному елементі, зокрема в протон-обмінних мембранних паливних

60

елементах (PEMFC).

PEMFC працює з використанням палива (як правило, водень, але в деяких випадках органічні сполуки, такі як метанол). Паливний елемент складається з анода, катода та електроліту. Анод складається з каталізатора (як правило платини); він окисляє паливо. Позитивно заряджені частинки проходять через мембрану з полімерного електроліту, тоді як негативно заряджені електрони повинні проходити через зовнішню ланцюг до катода, таким чином, в результаті отримуючи генерування електроенергії. Катод також складається з каталізатора (як правило, платини) щоб зменшити позитивно заряджені частинки в H_2O .

Платинові каталізатори, як правило, знаходяться на пористому вуглецевому носії; однак пористі частинки діоксиду титану, отримані способом за винаходом будуть забезпечувати ефективну підтримку середовища, через їх велику площу поверхні та відмінні властивості переносу електрона. Вони також мають покращену стабільність в порівнянні з вуглецевими носіями.

Очищення води

В одному варіанті здійснення, частинки діоксиду титану можуть бути отримані відповідно до винаходу таким чином, щоб бути пористими з великими розмірами пор, та, таким чином, щоб мати велику площу поверхні. Переважно частинки є більшого, ніж нанорозмір, наприклад, 1 мікрон в діаметрі або більше.

В одному такому варіанті здійснення, високопористий продукт з великою площею поверхні та великим розмір частинки, в поєднанні з його каталітичною композицією, означає, що пористі частинки діоксиду титану можуть використовувати в галузі очищення води. Таким чином частинки діоксиду титану можуть використовувати як матеріал для очищення води.

Наприклад, частинки діоксиду титану можуть бути змішані з забрудненої водою та опромінені УФ/видимим світлом. Забруднюючі речовини в воді можуть розкладатися на речовини, які є леткими, або які більш легко відокремлюються від води. Наприклад, забруднюючі речовини, які містять органічні речовини та галогеновані речовини може розкладатися на діоксид вуглецю та галогенідні іони, які потім можуть бути відокремлені від води.

В даний час виникають проблеми з використанням наночастинок діоксиду титану; проблема полягає у відокремленні наночастинок від води. Однак пористі частинки діоксиду титану, отримані відповідно до способу за винаходом, можуть мати більший, ніж нанорозмір частинки, таким чином фільтрування TiO_2 частинок з води буде простішим та більш ефективним.

Частинки ще демонструють практично значимі властивості нано діоксиду титану, однак, такі як велика площа поверхні та висока фотокаталітична активність. Таким чином, частинки є настільки ж ефективними, якщо не більш ефективними, ніж наночастинки діоксиду титану.

В одному такому варіанті здійснення пористий частинки діоксиду титану можуть бути леговані металами, такими як Fe, Cr, Mn, Ce, Ni, Cu, Sn, Al, Pb, Ag, Zr, Zn, Co, Mo та W, або неметалами, такими як B, C, N, P, As, S, Se, Te, F, Cl, Br та I. Це легування приводить до зміни ширини забороненої зони та, таким чином, підвищує фотокаталітичні властивості, таким чином, підвищуючи ефективність його використовувати в системах очищення води.

Далі винахід буде додатково описаним, за не обмежуючим способом, з посиланням на наступні приклади та креслення.

Короткий опис креслень

Фігура 1 являє собою зображення, отримане методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок продукту, отриманого в прикладі 2.

Фігура 2a являє собою зображення, отримане з використанням трансмісійної електронної спектроскопії (TEM) частинок продукту, отриманого з використанням 6 % утворення активних центрів при осадженні в прикладі 3.

Фігури 2b-2f являють собою зображення, отримані з використанням трансмісійної електронної спектроскопії (TEM) міцел, отриманих шляхом сульфатного осадження при утворенні рівнів активних центрів 6 %, 2 %, 1 %, 0,5 % та 0,1 %, відповідно, в прикладі 3.

Фігури 3a-3e являють собою зображення, отримані з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок продуктів, отриманих в прикладі 4 при значеннях pH 5,5, 4,5, 3,25, 2 та 1,5, відповідно.

Фігура 4a являє собою зображення, отримане з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок продукту, отриманого в прикладі 6, застосовуючи 15 % оксид кремнію як легуючий елемент.

Фігура 4b являє собою зображення, отримане з використанням скануючої електронної мікроскопії скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок продукту, отриманого в прикладі 6, застосовуючи 10 % WO_3 як легуючий елемент.

Фігури 5a-5d являють собою зображення, отримані з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок висушених продуктів, отриманих в прикладі 7 для золю, який має 1 % твердих речовин при температурах на вході сушарки 110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, відповідно.

5 Фігури 6a-6d являють собою зображення, отримані з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок висушених продуктів, отриманих в прикладі 7 для золю, який має 10 % 110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, відповідно.

10 Фігури 7a-7d являють собою зображення, отримані з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) частинок висушених продуктів, отриманих в прикладі 7 для золю, який має 17 % твердих речовин при температурах на вході сушарки 110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, відповідно.

ПРИКЛАДИ Приклад 1

15 Концентрований золь анатазу діоксиду титану отримували з використанням 6 % зародків кристалічного осадження, яке здійснювали відповідно до способу з WO2011/033286. Зразки золю сушили при нагріванні при (a) 105 °C та (b) 200 °C.

Питомі площі поверхні кожного з висушених зразків досліджували застосовуючи БЕТ спосіб.

Зразок	Нагрівання висушених зразків	
	105 °C	200 °C
Питома площа поверхні за БЕТ (м ² /г)	280,9	311,2

20 Коли повторювали з використанням більшої температури висушування, частинки були більш тороїдальної форми та мали більшу питому площу поверхні.

Приклад 2

25 Концентрований золь діоксиду титану отримували, застосовуючи чисті рутилові зародки кристалізації Scarlino (промивали від солей, 0,5 мс/см). Золь отримували за способом, описаним в WO2011/033286. У зв'язку з цим, промивали зародки кристалізації Scarlino, пептизували до pH 1,5, додавали 10 % лимонну кислоту, додавали MIPA, доводячи pH до 8, та потім частинки промивали до <2 мс/см.

Концентрований золь потім сушили при розпиленні при 17 % при 110 °C, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням Lab Plant Super 7.

30 Питому площу поверхні зразка досліджували, застосовуючи БЕТ спосіб. Розмір пори та об'єм пори вимірювали застосовуючи як ртутну порозиметрію, так і ізотерми азоту.

БЕТ SSA (м ² /г)	87,52
Ртутний великий розмір пор (мкм)	1,7018
Ртутний малий розмір пор (нм)	23,1
Азотний великий розмір пор (нм)	40,65
Азотний малий розмір пор (нм)	1,4
Об'єм пори за ртуттю (см ³ /г)	0,36
Об'єм пори за азотом (см ³ /г)	0,31

Скануючу електронну мікроскопію (SEM) здійснювали, щоб отримати зображення частинок отриманого продукту. Отримане зображення показано на фігурі 1.

35 Коли експеримент повторюється з використанням більшої температури висушування, частинки стають більш тороїдальної форми та мають більшу питому площу поверхні.

Таким чином винахід є застосованим для рутилового матеріалу, а також анатазу.

Приклад 3

40 Кілька різних концентрованих продуктів золю діоксиду титану отримували з використанням осадження, яке здійснювали відповідно до способу з WO2011/033286. Їх отримували з використанням різних рівнів утворення активних центрів при осадженні. Він мав 1 % зародків кристалізації осадження, мав 2 % зародків кристалізації осадження та мав 6 % зародків кристалізації осадження.

45 Зразки з кожного продукту висушували при розпиленні, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням LabPlant SD-05.

Питомі площі поверхні кожного з висушених зразків досліджували, застосовуючи спосіб БЕТ.

Розмір пори як виміряно застосовуючи ртутну порозиметрію, використовуючи порозиметр Micromeritics AutoPore IV.

% Утворення активних центрів при осадження	1	2	6
БЕТ SSA (м ² /г)	219,8	269,1	314,5
Розмір пори (нм)	9,5	6,7	4,3

Можна бачити, що застосовуючи більш низький рівень утворення активних центрів, розмір пори (діаметр) був більшим.

5 Це підтверджує те, що автори представленого винаходу визначили, а саме, що шляхом регулювання ступеня утворення активних центрів, та, таким чином, контролювання розміру міцели, розмір пори в отриманих в результаті частинках діоксиду титану можуть контролювати, застосовуючи більш низькі рівні утворення активних центрів, що призводять до великих розмірів пор в отриманих в результаті частинках діоксиду титану.

10 Відповідно, бажаний набір властивостей в кінцевому продукті може бути отриманим з використанням прийнятного контролю параметрів в способі виробництва діоксиду титану.

Трансмісійну електронну спектроскопію (ТЕМ) також проводили, щоб отримати зображення частинок продукту, отриманого з використанням 6 % утворення активних центрів при осадження. Отримане зображення показано на фігурі 2a.

15 Трансмісійну електронну спектроскопію (ТЕМ) потім проводили, щоб отримати зображення міцели, отриманої, застосовуючи сульфатне осадження з рівнями утворення активних центрів 6 %, 2 %, 1 %, 0,5 % та 0,1 %. Отримані зображення показані на фігурі Фігури 2b-2f, відповідно.

Можна бачити, що розміри міцели, такі великі, як 150 нм, або більше можуть бути отримані з рівнем утворення активних центрів 0,1 % або менше. Збільшуючи рівень утворення активних центрів, розмір міцели зменшується. Таким чином, може надаватися контроль розміру міцели. Як наслідок, розмір пори в отриманих в результаті частинках діоксиду титану можуть контролюватись.

20 Як обговорювалося вище, автори представленого винаходу визначили, що контролювання розміру міцели пори в отриманих в результаті частинках діоксиду титану можуть контролюватись, де більші міцели давали більші розміри пор в отриманих в результаті частинках діоксиду титану.

Відповідно, бажаний набір властивостей в кінцевому продукті може бути отриманим з використанням прийнятного контролю параметрів в способі виробництва діоксиду титану.

Приклад 4

30 Діапазон концентрованих суспензій отримували з використанням осадження Мекленберга, відповідно до способу з WO2011/033286. 6 % рівень утворення активних центрів використовували при осадженні. Скупензії діоксиду титану пептизували з пептизуючим агентом, щоб досягти різні рівні рН (1,5, 2, 3,25, 4,5 та 5,5). Соляну кислоту використовували як пептизуючий агент.

35 Розмір флокуляції суспензій визначали, застосовуючи спосіб рентгенівської седиментації на приладі Brookhaven (BI-XDC рентгенівський дискова центрифуга).

рН пептизації	5,5	4,5	3,25	2	1,5
Розмір флокульованого продукту в густій суспензії (нм)	1319	962	957	33	14

40 Це призводить до більших розмірів пор. Це також призводить до частинок, що мають шорстку зовнішню поверхню, та які з'являються "пухнастими". Це було проілюстровано з використанням скануючої електронної мікроскопії.

У зв'язку з цим, скануючу електронну мікроскопію (SEM) проводили, щоб отримати зображення частинок отриманого продукту. Отримані зображення показані на фігурах 3a-e. Фігура 3a-рН 5,5, Фігура 3b-рН 4,5, Фігура 3c-рН 3,25, Фігура 3d-рН 2, та Фігура 3e-рН 1,5.

45 Можна бачити, що при рН ближчих до ізоелектричної точки (рН 5-6), отримують більші розміри пор та частинки мають шорстку зовнішню поверхню, та які з'являються "пухнастими". У міру того, як рН зміщується далі від ізоелектричної точки, отримують менші розміри пор, та частинок мають більш гладку зовнішню поверхню, та є або тороїдальними, або сферичними.

Приклад 5

50 Діапазон концентрованих золів отримували осадженням за Мекленбургом, відповідно до способу з WO2011/033286. При осадженні використовували 1,8 % рівень утворення активних центрів, пептизацію проводили при рН 1,5, та додавали лимонну кислоту (диспергуючий агент).

Золі отримували з різними рівнями лимонної кислоти (1 %, 2,3 %, 3 % та 10 %) як

диспергуючого агента, отримуючи діапазон золей з різним ступенем флокуляції. Потім, додавали MIPA до досягнення рН до 8. Потім, частинки або залишали непромитими або промивали (до досягнення провідності <2 мс/см). Золі потім сушили при розпиленні, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням LabPlant Super 7.

- 5 Висушені зразки потім аналізували щодо площі поверхні, застосовуючи спосіб БЕТ та щодо пористості, застосовуючи як ртутну порозиметрію, так і ізотерми азоту.

Рівень лимонної кислоти (%)	1	2,3	3	10
Провідність(мс/см ⁻¹)	20,6	21,1	19,8	20,6
БЕТ SSA (м ² /г)	177,8	179,9	136	75,4
Ртутний великий розмір пор (мкм)	2,599	1,9317	2,2885	1,5703
Ртутний малий розмір пор (нм)	14,2	14,2	13,1	11,2
Азотний великий розмір пор (нм)	39,6	42,5	33,5	26,5
Азотний малий розмір пор (нм)	0,67	0,67	0,66	0,64
Рівень лимонної кислоти (%)	1	2,3	3	10
Провідність (мс/см ⁻¹)	<2	<2	<2	<2
БЕТ SSA (м ² /г)	248,8	254,1	258	239,6
Ртутний великий розмір пор (мкм)	1,8142	1,6069	1,59	1,9178
Ртутний малий розмір пор (нм)	14,9	13,2	11,4	8,9
Азотний великий розмір пор (нм)	33,5	26,7	21,1	14,8
Азотний малий розмір пор (нм)	0,81	0,54	0,54	0,56

- 10 Коли використовували менші кількості диспергуючого агента, ізоелектричну точку знаходилась ближче до рН густої суспензії. В результаті це призвело до того, що густа суспензія була менше диспергованою.

- 15 Як видно з результатів, що таке використання більш низьких кількостей диспергуючого агента (1 % та 2,3 %) призводить до великих площ поверхні, як в промитих, так і непромитих продуктах. Застосування більш низьких кількостей диспергуючого агента (1 % та 2,3 %) також призводить до великих розмірів пор в частинках, як в промитих, так і непромитих продуктах.

Результати пористості показують три окремі області розміру пор:

- >1мкм = порожнин між частинками
- 5-20 нм = пори всередині частинок (між міцелами)
- ~0,6 нм = пори всередині міцели.

- 20 Промивання частинок знижує рівень солі та, таким чином, провідність. В міру того як рівень солі (та, таким чином, провідність) зменшується, зменшується число присутніх зарядів, що викликає відштовхування з-поміж частинок та, таким чином, частинки можуть пакуватися разом тісніше. Крім того, залишаються порожнини, які раніше були заповнені солями. Це означає, що велика площа поверхні може бути досягнута.

- 25 Крім того, поведінка гелеутворення золю можливо зменшиться, коли знижується провідність, та можливими можуть виявитися більш високі концентрації частинок в золі.

Приклад 6

- 30 Отримували ряд золів, застосовуючи спосіб Блуменфельда зі співвідношення крапель 70:30 та 10-хвилинним періодом падіння, отримуючи модальний розмір міцел 23 нм. Один золь отримували за стандартним способом, описаним в WO2011/033286. Інший золь леговали 10 % WO₃ в формі метавольфрамату амонію при осадженні, та обробляли відповідно до способу, описаного в WO2011/033286. Кінцевий золь отримували з додаванням 10 % оксиду кремнію в формі кремнієвої кислоти; його додавали після стадії пептизації, шляхом пропускання силікату натрію через іонообмінну колонку, щоб отримати кремнієву кислоту, після того, як цей золь

- 35 отримували як в WO2011/033286. Золі потім висушували при розпиленні, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням Lab Plant Super 7.

- 40 Скануючу електронну мікроскопію (SEM) здійснювали, щоб отримати зображення частинок отриманих легованих продуктів. Отримані зображення показані на фігурах 4a-b. Фігура 4a-15 % оксид кремнію, Фігура 4b-10 % WO₃.

Зразки висушеного при розпиленні пористого діоксиду титану потім прожарювали при 500 °C протягом 5 годин, 1 дня, 3 днів та 7 днів. Потім вимірювали питомі площі поверхні прожарюваних зразків, застосовуючи спосіб БЕТ.

Варіант	БЕТ SSA після прожарювання при 500 °C (м ² /г)				
	Контроль	5 год.	1 день	3 дні	7 днів
Стандарт	301,3	84,8	77,7	70,5	65,3
Стд. + 10 % WO ₃	257,7	113,6	112,5	102,0	100,4
Стд. + 15 % SiO ₂	278,1	265,2	262,8	257,2	255,4

Можна бачити, що використання легуючих добавок призводить до підвищеної термічної стабільності. Зокрема, використання легуючої домішки SiO₂ призводить до продукту, в якому частинки є досить стабільними, щоб зберегти свої великі площі поверхні, навіть після дії високої температури прожарювання протягом тривалих періодів часу.

Приклад 7

Ряд золів отримували за способом Мекленбурга спосіб з 6 % рівнем утворення активних центрів при осадженні. Золі отримували за стандартним способом та розбавляли до різних рівнів, отримуючи ряд золів з різним вмістом твердих речовин (1 %, 10 %, 17 % & 25 % мас./мас. % твердих речовин).

Золі потім висушували, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням Lab Plant, та вимірювали розмір частинки, застосовуючи спосіб лазерної дифракції з використанням приладу Malvern Instruments Ltd MasterSizer.

Концентрація сировини осушувача (мас./мас. %)	1 %	10 %	17 %	25 %
Розмір частинки (мкм) Malvern	3,05	6,75	8,59	10,17

Таким чином, можна бачити, що розмір частинки може контролюватись шляхом регулювання вмісту твердих речовин в вихідній сировині в сушарці з розпиленням, де більший вміст твердих речовин призводить до більших частинок.

Температуру на вході в сушарку змінювали (110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C), щоб оцінити вплив цієї температури висушування на золі з 1 % твердих речовин, 10 % твердих речовин та 17 % твердих речовин.

Скануючу електронну мікроскопію (SEM) здійснювали, щоб отримати зображення частинок отриманих висушених продуктів. Отримані зображення показані на фігурах 5a-d (1 % твердих речовин), Фігури 6a-d (10 % твердих речовин) та Фігури 7a-d (17 % твердих речовин).

В кожному випадку, зображення a - після висушування при 110 °C, зображення b - після висушування при 150 °C, зображення c - після висушування при 200 °C та зображення d - після висушування при 250 °C.

Таким чином, можна бачити, що форма частинок може контролюватись за температурою на вході в сушарку з розпиленням. Більш низька температура на вході дає більш сферичні частинки (які можуть бути порожнистими), в той час як більш висока температура призводить до утворення тороїдальних (форми пончика) частинок.

Приклад 8

Концентрований золь діоксиду титану отримували осаджуванням, яке здійснювали відповідно до способу з WO2011/033286.

Зразки, які використовували, були з 6 % зародків кристалізації осадження за Мекленбургом, які пептизували до pH 1,5, додаванням 10 % лимонної кислоти, нейтралізували MIPA та промивали CFF до <2мс/см.

Золь висушували при розпиленні, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням Lab Plant Super 7, з утворенням пористих сферичних частинок. Золь мав концентрацію твердих речовин 17 % мас./мас., та був висушений при розпиленні при температурі 110 °C.

Висушені частинки потім диспергували у воді в концентрації 100г/л.

Отриману в результаті дисперсію потім подрібнювали протягом 30 хвилин з використанням мішалки Silverson з високим зусиллям зсуву. Розмір частинки вимірювали, застосовуючи прилад для лазерної дифракції Malvern Instruments Ltd MasterSizer. Вимірювання проводилися перед подрібненням (0 хвилин), під час подрібнення (в 10 хвилин та 20 хвилин) та після подрібнення (в 30 хвилин).

Подрібнення time	0 хв.	10 хв.	20 хв.	30 хв.
d(v, 0,1) мкм	2,24	1,99	1,95	1,98
d(v, 0,5) мкм	6,55	6,09	5,98	5,79
d(4, 3) мкм	8,05	6,89	6,55	6,18
d(v, 0,9) мкм	14,64	12,64	11,9	10,81
Модальний розмір	7,99	7,15	7,13	7,02

Це показує, що отримані частинки є дуже стабільні при високих зусиллях зсуву.

Експеримент потім повторювали, але з висушеними при розпиленні частинками, які піддавали термічній обробці при 500 °C протягом 7 днів перед подрібненням, для того, щоб оцінити, чи зберігалась стабільність частинок після термічної обробки.

Знову ж, розмір частинки вимірювали застосовуючи прилад для лазерної дифракції Malvern Instruments Ltd MasterSizer. Вимірювання проводилися перед подрібненням (0 хвилин), під час подрібнення (в 10 хвилин та 20 хвилин) та після подрібнення (в 30 хвилин).

Подрібнення time	0 хв.	10 хв.	20 хв.	30 хв.
d(v, 0,1) мкм	2,64	2,96	2,34	2,30
d(v, 0,5) мкм	6,64	7,46	6,01	5,78
d(4, 3) мкм	8,03	8,85	6,95	6,65
d(v, 0,9) мкм	14,70	16,02	11,85	11,32
Модальний розмір	7,92	9,16	7,05	6,94

Можна бачити, що частинки залишаються дуже стабільними при високих зусиллях зсуву, навіть після термообробки.

Висока стабільність при зсуві перемішування є важливим з провісників стійкості, та буде вказувати на гарну стійкість до механічних стресів, включаючи сили стискання, такі як ті, що в установках каталізатора. Дана стійкість може, наприклад, бути важливою в кінцевому застосуванні, яке відноситься до каталізу, та зокрема, де екструзія є необхідною у виробництві каталітичного продукту, такого як в SCR та комбінований SCR/DPF.

Приклад 9

Дані за Блейном, які порівнюють тороїдальні частинки, отримані з використанням винаходу, та сферичні частинки, отримані з використанням винаходу, була отримані за допомогою тесту, який проводили відповідно до BS4359: Part 2: 1982.

Обидва зразки були отримані з прикладу 7.

Тороїдальний зразок був зразком, який був висушений при розпиленні в концентрації 10 % мас./мас. твердих речовин, та був висушений при розпиленні при 250 °C (тобто продукт, показаний на фігурі 6d).

Сферичний зразок був зразком, який був висушений при розпиленні в концентрації 10 % мас./мас. твердих речовин, та був висушений при розпиленні при 110 °C (тобто продукт, показаний на фігурі 6a).

Зразок	Тороїдальні	Сферичні
Пористість за Блейном	0,720	0,688
Дослідження за Блейном - см ² /г	21180	19869
SG (пікнометр) - г/см ³	3,08	2,98

Можна бачити, що тороїдальні частинки, отримані з використанням винаходу, мають покращену пористість в порівнянні зі сферичними частинками, отриманими з використанням винаходу.

Це показує, що спосіб за винаходом може бути виконано таким чином, щоб гарантувати, що отримують частинки тороїдальної форми, коли є передбаченими кінцеві застосування, для яких є необхідною гарна проникність. Це може, наприклад, бути випадком в кінцевому застосуванні, такому як SCR та комбінований SCR/DPF.

Приклад 10

Концентрований золь продуктів діоксиду титану отримували з використанням осадження, яке здійснювали відповідно до способу з WO2011/033286. Вони були отримані за допомогою способу Блуменфельда, застосовуючи різні співвідношення крапель. Кожен з них мав 10-хвилинний час падіння.

Розмір міцели золів діоксиду титану вимірювали застосовуючи CPS дисковий центрифугальний аналізатор розміру частинок.

Зразки кожного продукту висушували при розпиленні, застосовуючи лабораторну сушарку з розпиленням LabPlant SD-05. питомі площі поверхні кожного з висушених зразків досліджували, застосовуючи спосіб БЕТ. Розмір пори вимірювали, застосовуючи ртутну порозиметрію, застосовуючи порозиметр Micromeritics AutoPore IV.

- 5 З даних експериментів видно, що шляхом зміни співвідношення крапель, може контролюватись розмір міцели та, в свою чергу розмір, можуть контролюватись пори. У зв'язку з цим, оскільки співвідношення крапель збільшувалось від 70:30 аж до 90:10 розмір міцели зростав, розмір пори зростав, та площа поверхні зменшувалась.

Співвідношення крапель	90:10	70:30
Розмір міцели (нм)	56,7	22,1
Розмір пори (нм)	23,4	3,6
SSA (м ² /г)	170,1	295,1

10

Результати, представлені в таблиці вище чітко ілюструють, зміна співвідношення крапель має значний вплив: зміна співвідношення крапель від 90:10 до 70:30 зменшує розмір міцели з коефіцієнтом більше 2,5, та, таким чином, дає початок порам значно меншим за розмірами та, таким чином, з більшими значеннями питомої площі поверхні.

15

Відповідно, бажаний набір властивостей в кінцевому продукті може бути отриманим з використанням прийнятного контролю параметрів в способі виробництва діоксиду титану. Наприклад, якщо в продукті є бажаними меншого розміру пори (та більший SSA), менше співвідношення крапель може бути вибраним.

20

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання частинок діоксиду титану з бажаною морфологією, де спосіб включає: отримання золю діоксиду титану; та потім

25

висушування золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану; який **відрізняється** тим, що розмір пори висушених частинок діоксиду титану контролюється шляхом застосування наступних критеріїв:

30

золь діоксиду титану отримують з TiO₂, який містить густу суспензію, отриману з використанням стадії осадження в сульфатному способі, де розмір міцел, які утворюються під час осадження контролюють так, щоб він знаходився в діапазоні від 10 до 150 нм,

35

причому що більші міцели, то більший розмір пори отриманих частинок титану.

2. Спосіб за п. 1, де форма висушених частинок титану контролюється шляхом застосування наступних критеріїв:

40

золь діоксиду титану висушують за рахунок застосування тепла, та температуру, яку використовують під час стадії висушування, контролюють так, щоб вона знаходилась в діапазоні від 50 до 350 °C,

45

причому вища температура висушування приводить до утворення частинок тороїдальної форми, а нижча температура висушування - до утворення частинок більш сферичної форми.

3. Спосіб за п. 1 або 2, де розмір пори висушених частинок діоксиду титану контролюють шляхом застосування одного або більше з наступних критеріїв:

50

(i) золь діоксиду титану отримують з TiO₂, який містить густу суспензію, та pH густої суспензії контролюють для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокується, причому, коли pH регулюють так, що він знаходиться ближче до ізоелектричної точки діоксиду титану, спостерігається вищий ступінь флокуляції, що призводить до більших розмірів пори частинок;

55

(ii) золь діоксиду титану отримують з TiO₂, який містить густу суспензію, та ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокується, причому, коли ізоелектричну точку регулюють так, що вона знаходиться ближче до pH густої суспензії, спостерігається вищий ступінь флокуляції, що приводить до більших розмірів пори частинок.

60

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, де форму висушених частинок діоксиду титану контролюють шляхом застосування наступних критеріїв:

65

золь діоксиду титану отримують з TiO₂, який містить густу суспензію, та pH густої суспензії контролюють для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокується, причому, коли pH регулюють так, що він знаходиться ближче до ізоелектричної точки діоксиду титану, спостерігається вищий ступінь флокуляції, що приводить до отримання частинок, які мають шорстку зовнішню поверхню.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, де один або більше активних каталітичних компонентів є включеними в процес виробництва частинок діоксиду титану.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, де один або більше термічних стабілізуючих компонентів є включеними в процес виробництва частинок діоксиду титану.
- 5 7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, де застосовується висушування при розпиленні золю і морфологію висушених частинок діоксиду титану додатково контролюють за критеріями, в яких: золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та контролюють рН густої суспензії, щоб він був 3 рН одиниці або більше від ізоелектричної точки діоксиду титану, шляхом додавання пептизуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
- 10 8. Спосіб за п. 7, де рН густої суспензії контролюють, щоб він знаходився в діапазоні від 1 до 3, наприклад, від 1 до 1,5, шляхом додавання пептизуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
9. Спосіб за п. 7 або за п. 8, де рН густої суспензії контролюють шляхом додавання одноосновної кислоти, такої як соляна кислота, як пептизуючого агента.
- 15 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, де застосовується висушування при розпиленні золю і морфологію висушених частинок діоксиду титану контролюють за критеріями, в яких: золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та ізоелектричну точку регулюють, щоб вона була 3 рН одиниці або більше від рН густої суспензії, шляхом додавання диспергуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
- 20 11. Спосіб за п. 10, де ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють, щоб вона була на 4 рН одиниці або більше, наприклад, від 4 до 6 рН одиниць, від рН густої суспензії, шляхом додавання диспергуючого агента, для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
- 25 12. Спосіб за п. 10 або п. 11, де ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють шляхом додавання α -гідроксикарбонової кислоти, такої як лимонна кислота.
13. Спосіб за будь-яким одним з пп. 7-12, де контролюють морфологію висушених частинок діоксиду титану додатково за температурою, яку використовують під час стадії висушування при розпиленні, яку контролюють, щоб вона знаходилась в діапазоні від 50 до 150 °C.
- 30 14. Спосіб за будь-яким одним з пп. 7-13, де додатково контролюють морфологію висушених частинок діоксиду титану за золем діоксиду титану, який отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, отриману з використанням стадії осадження в сульфатному способі, де розмір міцел, які утворюються під час осадження, контролюють, щоб він знаходився в діапазоні від 20 до 50 нм.
- 35 15. Спосіб за п. 14, де розмір міцел, які утворюються під час осадження, контролюють шляхом застосування (а) осадження за Мекленбургом з рівнем утворення активних центрів в діапазоні від 6 до 8 мас. % або (б) осадження за Блуменфельдом зі співвідношенням крапель від 50:50 до 75:25.
- 40 16. Спосіб отримання частинок діоксиду титану з бажаною морфологією, де спосіб включає: отримання золю діоксиду титану; а потім висушування золю, отримуючи висушені частинки діоксиду титану; який **відрізняється** тим, що форму висушених частинок діоксиду титану контролюють шляхом застосування наступних критеріїв:
- 45 золь діоксиду титану висушують за рахунок застосування тепла, та температуру, яку використовують під час стадії висушування контролюють так, щоб вона знаходилась в діапазоні від 50 до 350 °C, причому вища температура висушування призводить до утворення частинок тороїдальної форми, а нижча температура висушування - до утворення частинок більш сферичної форми.
- 50 17. Спосіб за п. 16, де форму висушених частинок діоксиду титану контролюють шляхом застосування наступних критеріїв: золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та рН густої суспензії контролюють для того, щоб впливати на об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється, причому коли рН регулюють так, що він знаходиться ближче до ізоелектричної точки діоксиду титану, спостерігається вищий ступінь флокуляції, що приводить до отримання частинок, які мають шорстку зовнішню поверхню.
- 55 18. Спосіб за п. 16 або 17, де один або більше активних каталітичних компонентів є включеними в процес виробництва частинок діоксиду титану.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 16-18, де один або більше одного або більше термічних стабілізуючих компонентів є включеними в процес виробництва частинок діоксиду титану.
20. Спосіб за будь-яким з пп. 16-19, де застосовується висушування при розпиленні золю і морфологію висушених частинок діоксиду титану додатково контролюють за критеріями, в яких:
- 5 золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та контролюють рН густої суспензії, щоб він був 3 рН одиниці або більше від ізоелектричної точки діоксиду титану, шляхом додавання пептизуючого агента для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
21. Спосіб за п. 20, де рН густої суспензії контролюють, щоб він знаходився в діапазоні від 1 до 3, наприклад, від 1 до 1,5, шляхом додавання пептизуючого агента для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
- 10 22. Спосіб за п. 20 або п. 21, де рН густої суспензії контролюють шляхом додавання одноосновної кислоти, такої як соляна кислота, як пептизуючого агента.
23. Спосіб за будь-яким з пп. 16-19, де застосовується висушування при розпиленні золю і морфологію висушених частинок діоксиду титану контролюють за критеріями, в яких:
- 15 золь діоксиду титану отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, та ізоелектричну точку регулюють, щоб вона була 3 рН одиниці або більше від рН густої суспензії, шляхом додавання диспергуючого агента для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
- 20 24. Спосіб за п. 23, де ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють, щоб вона була на 4 рН одиниці або більше, наприклад, від 4 до 6 рН одиниць, від рН густої суспензії, шляхом додавання диспергуючого агента для того, щоб зменшити об'єм, в якому золь діоксиду титану флокулюється.
- 25 25. Спосіб за п. 23 або п. 24, де ізоелектричну точку діоксиду титану регулюють шляхом додавання α -гідроксикарбонової кислоти, такої як лимонна кислота.
26. Спосіб за будь-яким з пп. 20-25, де контролюють морфологію висушених частинок діоксиду титану додатково за температурою, яку використовують під час стадії висушування при розпиленні, яку контролюють, щоб вона знаходилась в діапазоні від 50 до 150 °C.
27. Спосіб за будь-яким з пп. 20-26, де додатково контролюють морфологію висушених частинок діоксиду титану за золем діоксиду титану, який отримують з TiO_2 , який містить густу суспензію, отриману з використанням стадії осадження в сульфатному способі, де розмір міцел, які утворюються під час осадження контролюють, щоб він знаходився в діапазоні від 20 до 50 нм.
- 30 28. Спосіб за п. 27, де розмір міцел, які утворюються під час осадження контролюють шляхом застосування (а) осадження за Мекленбургом з рівнем утворення активних центрів в діапазоні від 6 до 8 мас. %; або (б) осадження за Блуменфельдом зі співвідношенням крапель від 50:50 до 75:25.
- 35 29. Діоксид титану в формі частинок, які можуть бути отримані за способом за будь-яким з пп. 7-15 або за будь-яким з пп. 20-28,
- 40 де кожна з частинок має безперервну зовнішню опуклу поверхню та має сферичну або тороїдальну форму,
- де частинки мають діаметр, як виміряно, застосовуючи лазерну дифракцію від 2 мкм до 30 мкм, де розмір частинки являє собою геометричне середньозважене значення,
- де частинки мають питому площу поверхні за БЕТ 50 $\text{м}^2/\text{г}$ або більше, та
- 45 де частинки є пористими, що мають діаметр пор, який вимірюється шляхом ртутної порозиметрії, які є більше ніж 2 нм.
30. Частинка діоксиду титану за п. 29, де частинка має діаметр, як виміряно, застосовуючи лазерну дифракцію від 2 до 20 мкм, де розмір частинки являє собою геометричне середньозважене значення.
- 50 31. Частинка діоксиду титану за п. 29 або 30, де частинка має питому площу поверхні за БЕТ 80 $\text{м}^2/\text{г}$ або більше.
32. Частинка діоксиду титану за п. 31, де частинка має питому площу поверхні за БЕТ від 80 до 320 $\text{м}^2/\text{г}$.
33. Застосування частинок діоксиду титану за будь-яким з пп. 29-32 як каталізатора або як носія каталізатора.
- 55 34. Застосування за п. 33, де частинки використовують як каталізатор або як носій каталізатора при застосуванні, що вибирають з групи, яка складається з: каталізу викидів; каталізу промислових хімічних реакцій; та фотокаталізу.
33. Застосування за п. 34, де частинки використовують як каталізатор або як носій каталізатора при застосуванні, що вибирають з групи, яка складається з: селективного каталітичного
- 60

відновлення газів на основі азоту; десульфурзації газів в нафтовій промисловості за способом Клауса; та фотокаталітичного очищення, очищення або дезінфекції.

36. Застосування за п. 35, де частинки використовують як носій каталізатора в селективному каталітичному відновленні газів на основі азоту.

5 37. Спосіб отримання каталітичного продукту, де спосіб включає стадії, за якими: забезпечують висушені частинки діоксиду титану відповідно до будь-якого з пп. 29-32; змішують частинки з матеріалом активного каталізатора; екструдують суміш під тиском, застосовуючи екструзійну матрицю, щоб отримати каталітичний продукт.

10 38. Спосіб за п. 37, де матеріал активного каталізатора являє собою один або більше активних каталізаторів, вибраних з групи, яка складається з рутенію, родію, паладію, іридію, платини, осмію, заліза, кобальту, нікелю, міді, срібла, ванадію, вольфраму, хрому та молібдену, та їхніх комбінацій.

15 39. Спосіб за п. 38, де матеріал активного каталізатора являє собою один або більше активних каталізаторів, вибраних з групи, яка складається з платини, паладію, ванадію та вольфраму.

40. Спосіб за будь-яким з пп. 37-39, де спосіб додатково включає стадію змішування частинок з іншим носієм або матеріалами основи і/або зв'язувальними матеріалами перед стадією екструзії.

20 41. Спосіб за будь-яким одним з пп. 37-40, де один або більше термічних стабілізуючих компонентів, таких як оксид кремнію, оксид церію або оксид лантану, є включеними в каталітичний продукт.

42. Спосіб за будь-яким з пп. 37-41, де частинки діоксиду титану є покритими оксидом кремнію.

43. Спосіб за будь-яким з пп. 37-42, де стадію отримання висушених частинок діоксиду титану здійснюють шляхом здійснення способів за будь-яким з пп. 7-15 або за будь-яким з пп. 20-28.

25 44. Каталітичний продукт, який містить діоксид титану та матеріал каталізатора, де каталітичний продукт можуть отримувати за способом за будь-яким з пп. 37-43.

45. Застосування контрольованого утворення активних центрів під час отримання золю діоксиду титану на стадії осадження в сульфатному способі перед висушуванням зазначеного золю для здійснення контролю розміру пор, отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану, де розмір міцел, утворених на стадії осадження, контролюють таким чином, щоб вони знаходились в діапазоні від 10 до 150 нм, причому, що більші міцели, то більший розмір пори отриманих частинок діоксиду титану.

30 46. Застосування контрольованого висушування під час отримання висушених частинок діоксиду титану із золю діоксиду титану для здійснення контролю форми отриманих в результаті висушених частинок діоксиду титану, де температуру, що використовується на стадії висушування, контролюють таким чином, щоб вона знаходилась в діапазоні від 50 до 350 °C, причому вища температура висушування призводить до утворення частинок тороїдальної форми, а нижча температура висушування - до утворення частинок більш сферичної форми.

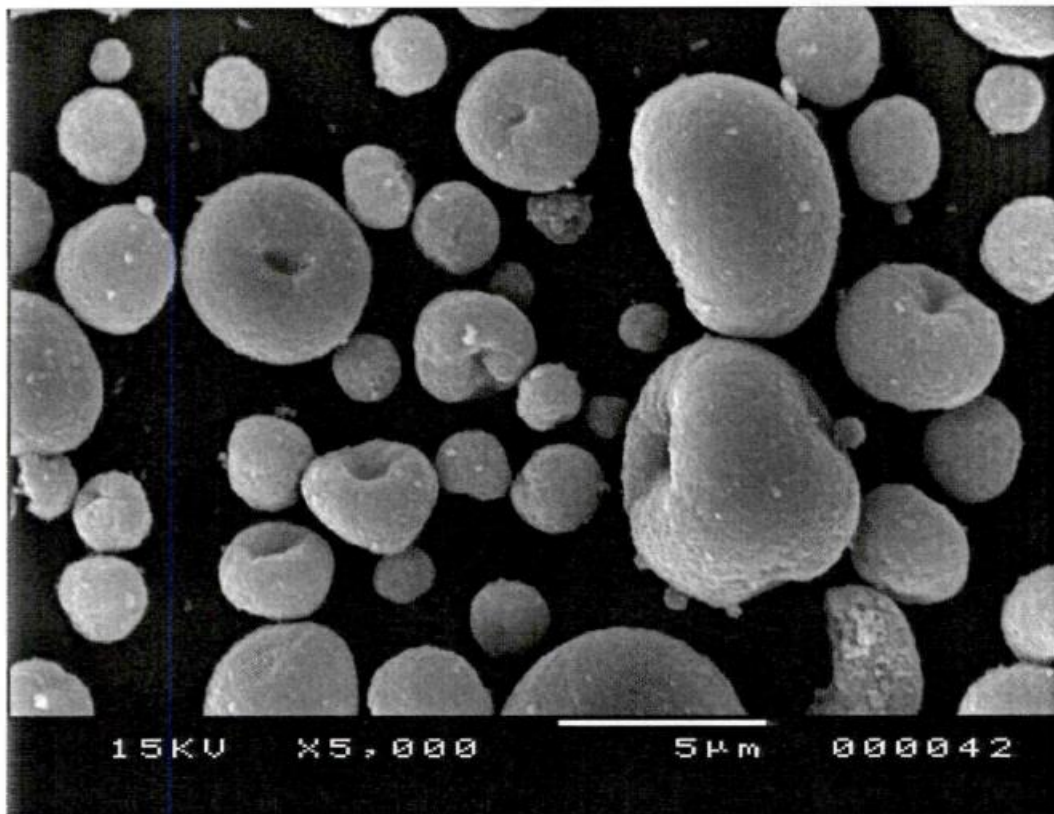


Fig. 1

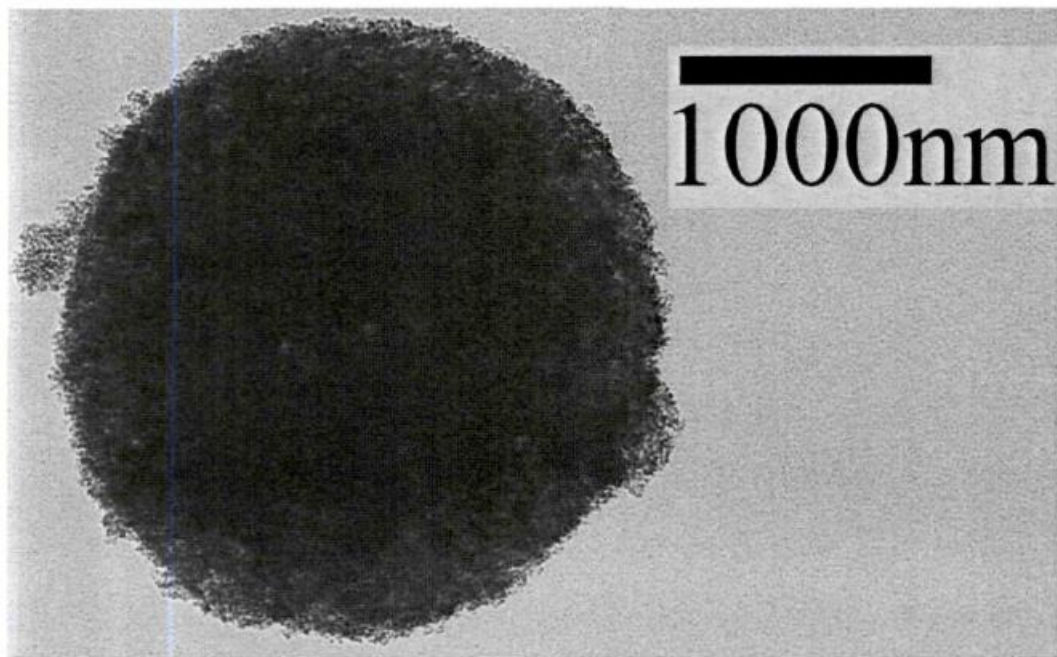


Fig. 2a

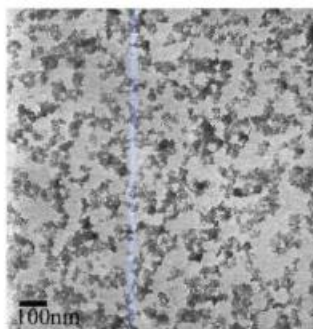


Fig. 2b

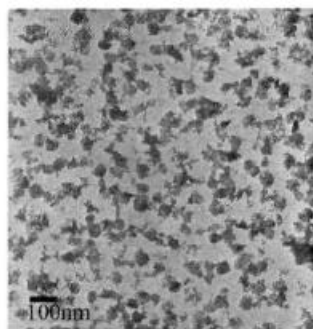


Fig. 2c

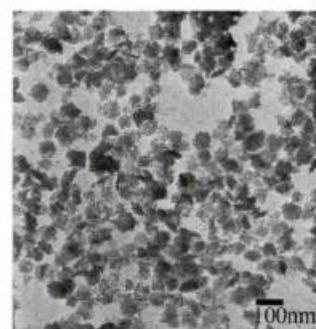


Fig. 2d

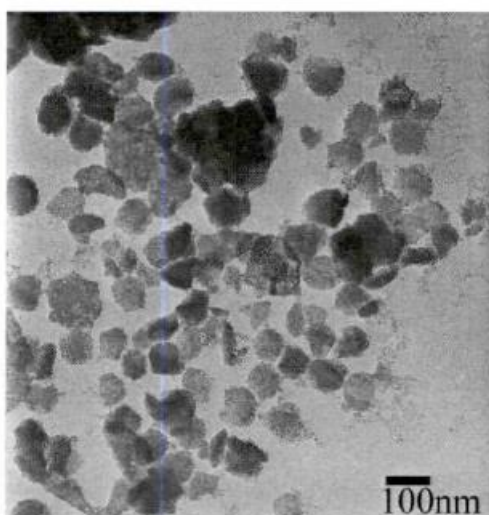


Fig. 2e

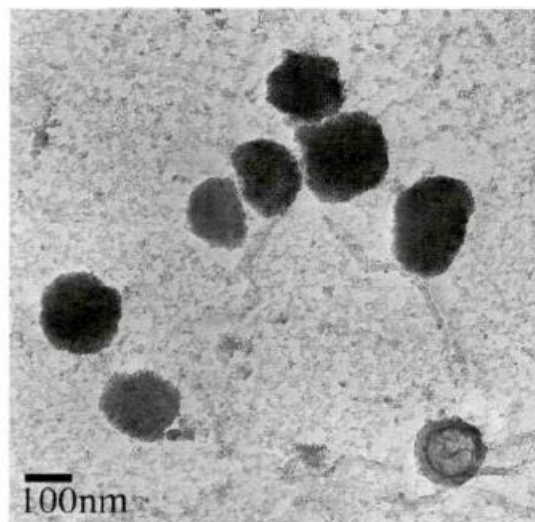


Fig. 2f

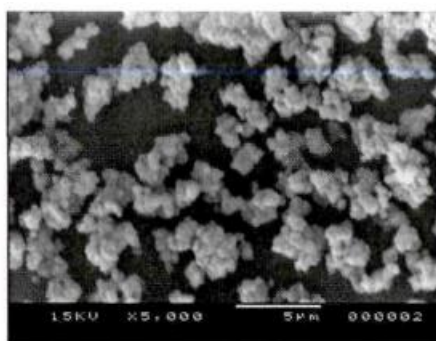


Fig. 3a

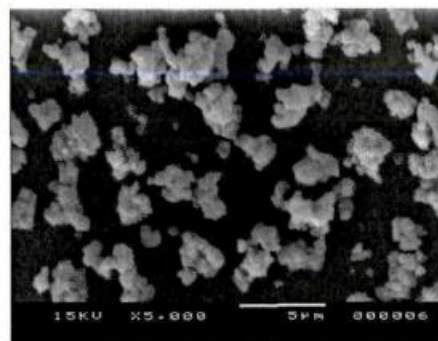


Fig. 3b

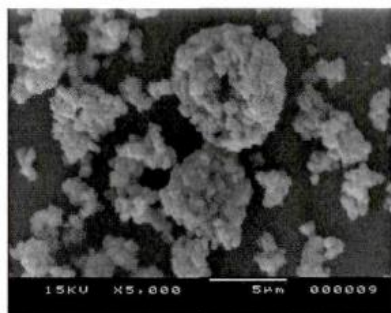


Fig. 3c

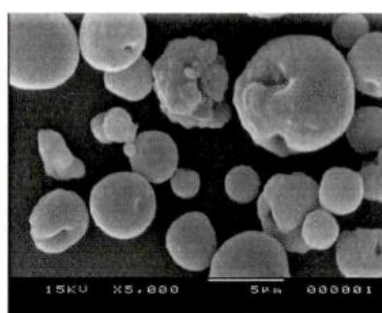


Fig. 3d

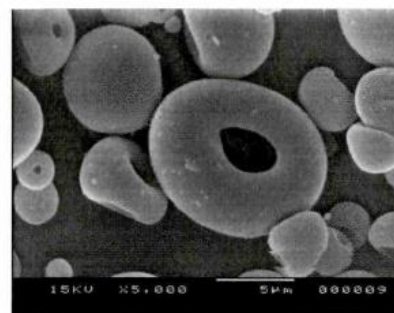


Fig. 3e

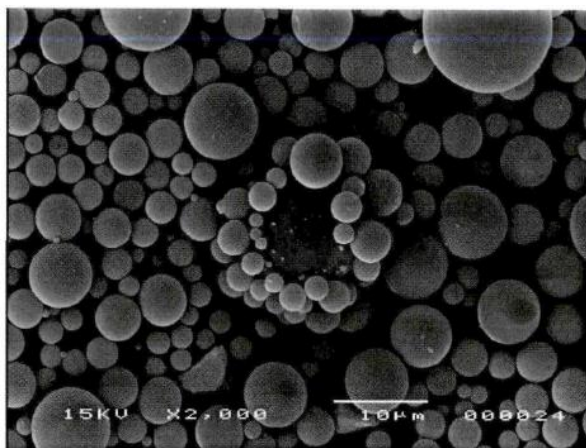


Fig. 4a

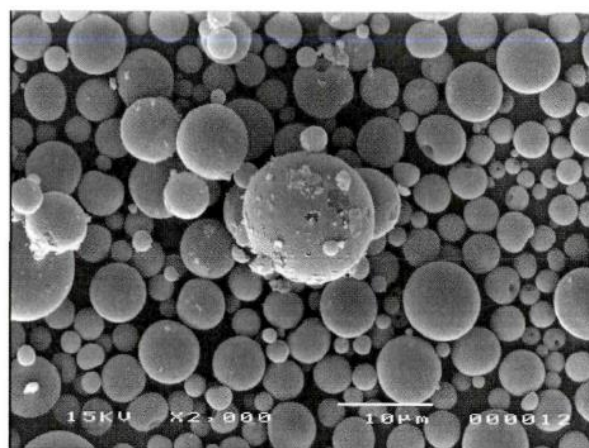


Fig. 4b

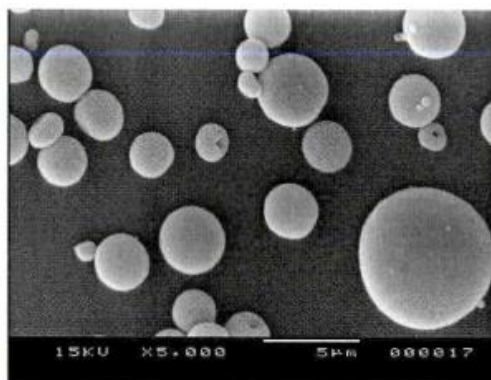


Fig. 5a

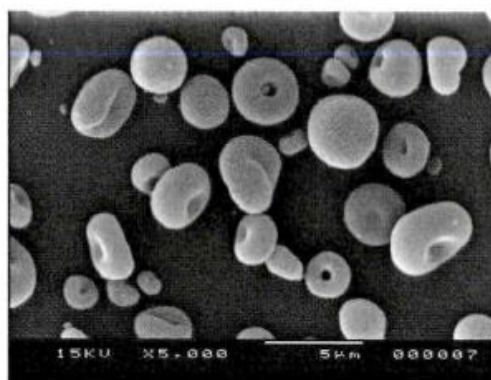


Fig. 5b

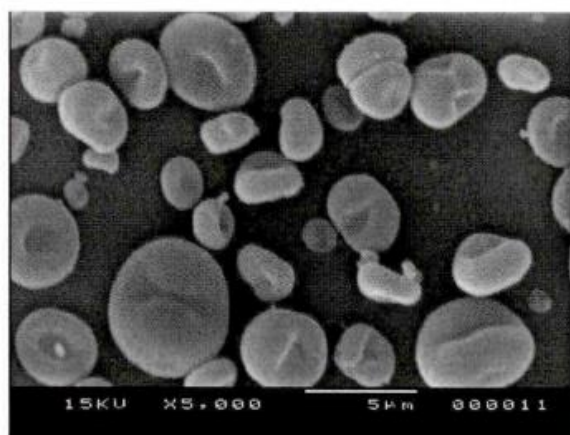


Fig. 5c

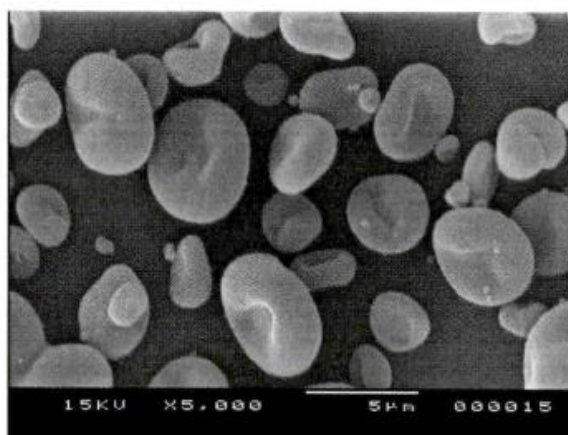


Fig. 5d

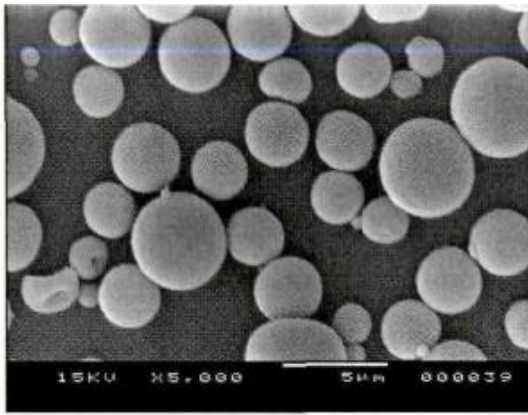


Fig. 6a

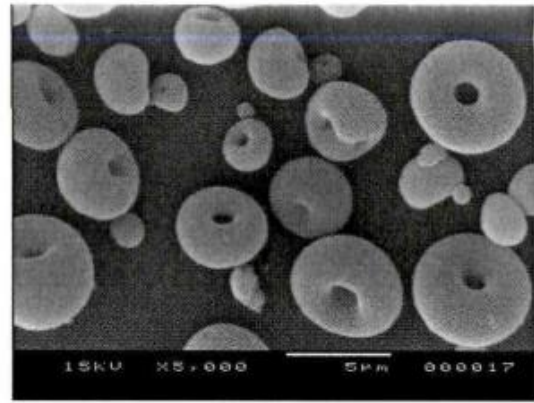


Fig. 6b

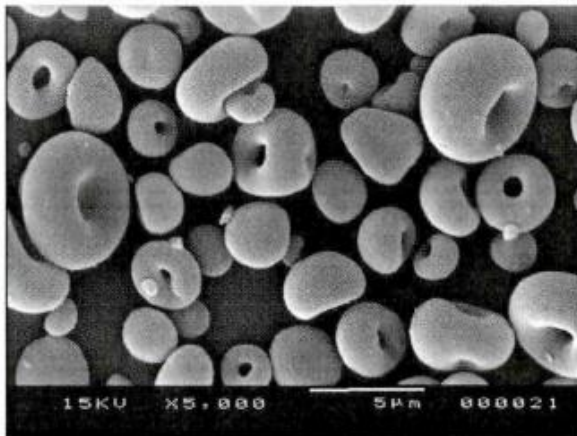


Fig. 6c

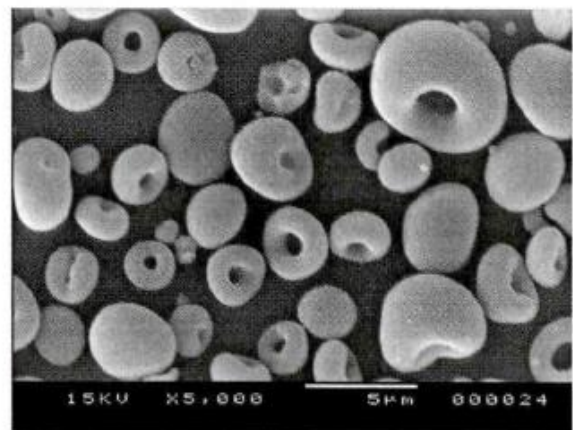


Fig. 6d

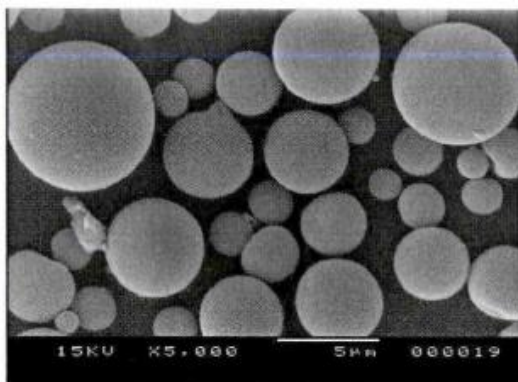


Fig. 7a

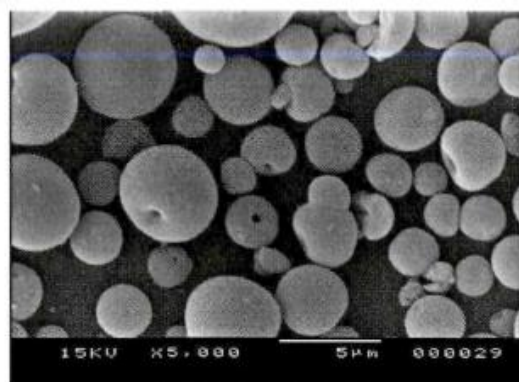


Fig. 7b

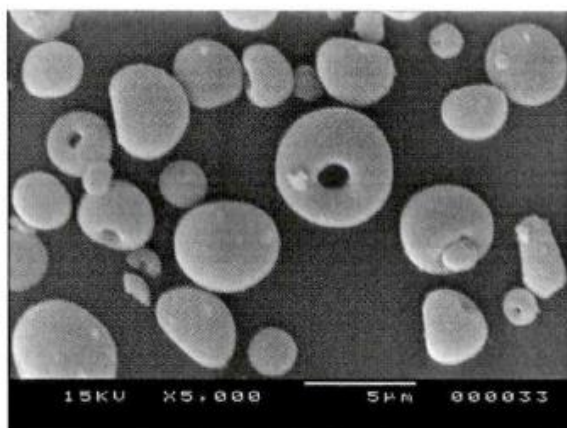


Fig. 7c

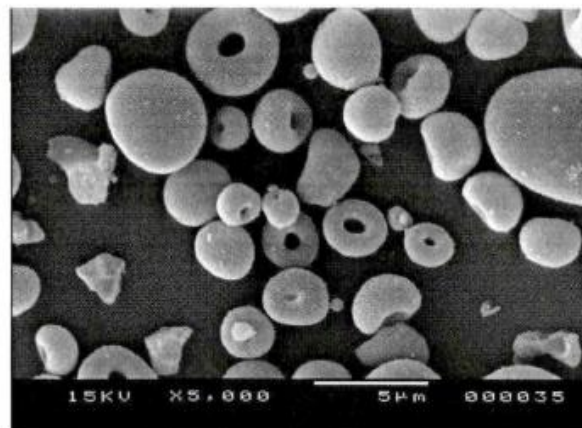


Fig. 7d

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601