مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٣٤٠٠
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٥/٠٧/٠٩ هـ
الموافـــق: ٢٠١٤/٠٥/٠٨ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: شابمان . ديفيد ام

[73] مالك البراءة : كريستال يو اس ايه انك.
عنوانه: ٦٧٥٢ بايمادو درايف، جلين بورني، ماريلاند ٢١٠٦٠، الولايات المتحدة الامريكية
جنسيته: امريكية

[74] الوكيل: شركة الهدف لخدمات العلامات المحدودة

[21] رقم الطلب: ١١٠٣١٠٨٢٣

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٣١/١١/٢٦ هـ
الموافق : ٢٠١٠/١١/٠٣ م

[30] بيانات الأسبقية:
US ١٢/٦١٨,٤٨٤ ٢٠٠٩/١١/١٣م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) :
B01J 021/008 ،B01J 031/002

[56] المراجع:
WO ٢٠٠٦٠١٠٤٣٨ ٢٠٠٦/٠٢/٠٢م
US ٢٠٠٩١٨٠٩٧٦ ٢٠٠٩/٠٧/١٦م

اسم الفاحص: خالد بن أحمد الحازمي

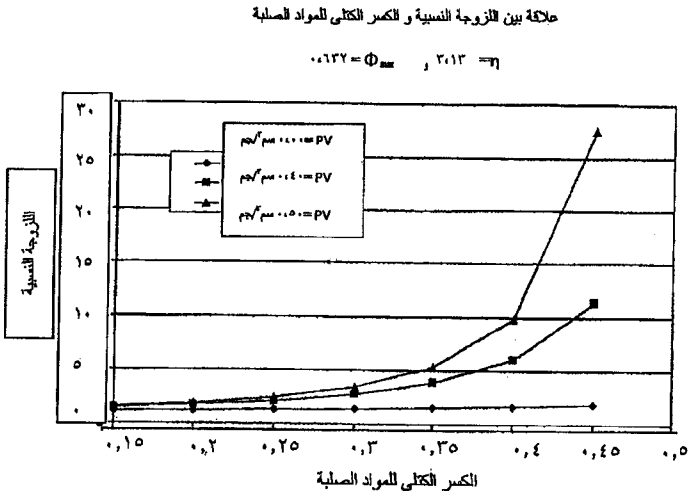
[54] اسم الاختراع: الأطوار السائلة تحت الميكرونية الثابتة للتيتانيا

Stable sub-micron titania sols

[57] الملخص: تم توجيه الاختراع الحالي نحو التركيبات والعمليات الخاصة بانتاج الاطوار السائلة من التيتانيا sub-micron titania sols والتي تتميز بثباتها وقلويتها alkaline وارتفاع محتواها من المواد الصلبة high solids وانخفاض كلا من لزوجتها low viscosity و توترها السطحي low surface tension وقدرتها على الوميض وكذلك فإنها تتميز بالأحجام التحت ميكرونية لجزئيتها وكذا تحمل الحد الأدنى من الرائحة الكريهة. وكذلك فإن الاختراع الحالي قد وجه اهتمامه نحو طرق استخدامها. وتشتمل تركيبات الاختراع الحالى على سبيل المثال على مخاليط mixtures من القواعد العضوية القوية weak organic bases والضعيفة والتي تستخدم كناشرات للعمل على تثبيت الطور السائل للتيتانيا. كذلك فإنه وجد أن مخاليط mixtures هذه الناشرات تنتج من خلال تلك المعلقات التى تتميز بالارتفاع النسبى فى محتواها من المواد الصلبة متمثلة فى التيتانيا وكذلك انخفاض كلا من لزوجتها وتوترها السطحي وقدرتها على الوميض.

كذا فان تلك الاطوار السائلة المنتجة Sols produced according طبقاً للاختراع الحالي يمكن استخدامها على سبيل المثال فى التطبيقات الحفزية catalytic applications مثل المدعمات الحفزية catalyst supports الخاصة بالتحكم في انبعاث الديزل diesel emission control أو في التطبيقات الخاصة بالتحفيز الضوئى للملوثات والتى يفضل فيها أن تكون التيتانيا فى صورة الطور السائل titania in sol.

عدد عناصر الحماية (١٧)، عدد الاشكال(٣)



الشكل(١)

الأطوار السائلة تحت الميكرونية الثابتة للتيتانيا

Stable sub-micron titania sols

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالى بتركيبات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية للتيتانيا ألكالين titania alkaline السائلة ذات مساحة السطح المرتفعة high-surface area والتي تعد مفيدة كروابط binders ومدعمات للمحفز catalyst supports وكذلك فإن هذا الاختراع يتعلق بطرقاً لتصنيعها. وتعتبر خامة اكسيد التيتانيوم anatase titania (TiO_2) ذات مساحة السطح المرتفع High surface area أو الدقيقة جدا شائعة الاستخدام كمادة مدعمة للمحفز catalyst support material للتفاعل مع الملوثات الجوية atmospheric pollutants مثل اكاسيد النيتروجين oxides nitrogen وخاصة تلك العوادم الناجمة عن محركات الديزل diesel engine exhaust وذلك من خلال الاختزال باستخدام النشادر ammonia او اليوريا urea وفى عملية تعرف بالاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction. وعادة ما يستخدم فى تلك العملية الحفزية أكسيد التيتانيوم anatase titania كمادة مدعمة للمعدن النشط حفزيا support material active catalytic metal أو اكسيده oxide والذي عادة ما يكون الفاناديا vanadia او غيره من المواد النشطة active materials مثل الحديد iron والسيريوم cerium والنحاس copper و/ او اكاسيد المنجنيز manganese oxides. كذلك فإن خامة أكسيد التيتانيوم Anatase titania تعد نشطة بنفسها فيما يخص التكسير الحفزى الخفيف light-catalyzed (التحفيز الضوئيphotocatalysis) للملوثات الجوية atmospheric pollutants مثل اكاسيد النيتروجين oxides nitrogen والكبريت sulfur والاوزون ozone وكذلك الروائح الكريهة unpleasant odors والسامة toxic مثل الـ VOCS وكذلك بعض المواد بعينها مثل الغبار dust والقاذورات dirt. هذا ويمكن استخدام خامة اكسيد التيتانيوم titania بمفردها أو أن يتم مزجها mixed مع غيرها من المواد حيث تستخدم كأغلفة على السطح حيث تعمل اغطية اكسيد

التيتانيوم titania عندما يتم إضاءتها بضوء الأشعة فوق البنفسجية illuminated by UV light على امتصاص ضوء الأشعة الفوق بنفسجية absorbs the UV light thereby driving وبذلك تؤدى إلى عملية التحفيز الضوئى والتى من شأنها تكسير او اختزال او أكسدة الملوثات oxidizes pollutants. ويمكن أن يتواجد أكسيد التيتانيوم anatase titania في صورة منتشرة من الغرويات المائية الثابتة (الطور السائل) aqueous colloidal dispersion (a sol)، والذي تكون فيه جزئيات اكسيد التيتانيوم titania particles صغيرة بالقدر الكافي small enough لمقاومة الترسيب resist sedimentation خلال الزمن. ولعل من أمثلة خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية السائلة ultrafine anatase titania sols include هذه S٣٠٠-٥S, A٣٠٠-٥B® والتى ترتبط ببتيديا peptized مع الحمض acid والقاعدة على الترتيب.كذلك فإنها متوفرة من خلال شركة Millennium للكيماويات Chemical. وعلى سبيل المثال نجد ان B٣٠٠-٥S® تشتمل على خامة اكسيد التيتانيوم comprises titania بنسبة وزنية weight مقدارها ١٧,٥ +/- ٢,٥٪ وزناً عند أس هيدروجينى pH يبلغ ١١,٥ +/-. كذلك فإن مساحة السطح الخاص بها تكون أكبر من ٢٥٠م٢/ جم للمنتج الجاف dried product كما تم القياس بـ BET. وبالإضافة إلى العمل كمادة محفز catalyst material ة فإن الجزئيات الصغيرة small particles من خامة اكسيد التيتانيوم titania المعدنية في الصورة السائلة يمكن أن تستخدم كمادة رابطة binder material وذلك لتحسين خاصية تلاصق جزئيات اكسيد التيتانيوم الأخرى بالمدعم الاحادى عمودى الشكل. كذلك فان إمكانية توفير كلا من مواد اكسيد التيتانيوم titania المحفزة والمواد المدعمة فى صورة جزئيات صغيرة small particle يعتبر أمراً مفيدا على وجه التحديد حيث يعمل على اضافة النشاط الاختزالي الحفزى الانتقائي للمرشح الجزيئى الخاص بالديزل diesel particulate filter وذلك من خلال تغطية مسام الجدران الخاصة بالمرشح الجزيئي لجدران التدفق. وتعرف تلك التوليفة من المرشح الجزيئى والمحفز ذو النشاط الاختزالى الحفزى الانتقائي باسم SCR-F ويقدم ذلك مميزات معنوية فيما يخص محفزات catalyst الـ SCRIDPF المنفصلة catalysts.

في حين أن خامة التيتانيا السائلة titania sol S ٣٠٠-٥B® قد اظهرت تلك المنافع الكبيرة كمصدر للتيتانيا titania source في إنتاج المواد المحفزة catalytic materials فإن لها العديد من التحركات القصيرة several short comings. كذا فإن ٣٠٠-٥SB® يكون محتواها من التيتانيا titania حوالي ١٧,٥٪ وزناً كما سبق الاشارة الى ذلك فإنه يفضل زيادة المحتوى من المواد الصلبة solids في ذلك السائل وذلك لعدة أسباب أولها أن ذلك الطور السائل sol ذو المحتوى المرتفع من المواد الصلبة high solids سيكون ذو تكاليف أقل من حيث الخدمات والشحن.

وثانيا أنه عندما يتم الاستخدام فى عملية الانتاج كما هو الحال فى عمود طلاء الغسيل فإن الطور السائل sol ذو المحتوى المرتفع من المواد الصلبة high solids سيجعل المزيد من مواد التنيتانيا الصلبة بأمكانها ان تودع فى خطوة واحدة لطلاء الغسيل الأمر الذى يمكن أن يؤدى الى تحسين الأداء او تقليل تكاليف المعالجة أو كلاهما. وعلاوة على ذلك فان ٣٠٠-٥S® تكون ثابتة عند اس هيدروجينى pH مقداره حوالي ١١,٥ وذلك بواسطة الناشر العضوى ثنائى ايثيل أمين organic dispersant diethylamine والذي يعتبر قلوي alkaline وشديد الامتزاج بالماء miscible water كذلك يعتبر عامل جيد للربط الببتيدى القلوي good alkaline peptizing agent. وعلى أية حال فان ٣٠٠-٥S® تكون ذو قدرة عاليه على الوميض high flammability (نقطة اشتعاله flash point هي ٣٥°م) وذلك بسبب الضغط البخارى المرتفع high vapor pressure وانخفاض نقطة غليان low boiling point ثنائي ايثيل أمين diethyl amine الذي يكون حوالي ٢,٦٪ وزناً من الطور السائل sol.

وحيث أن ٣٠٠٥-٥S® تكون خصائصه غير مرغوبة فيما يتعلق بكونه ذو محتوى منخفض نسبياً من المواد الصلبة solids مع ارتفاع الضغط البخارى للناشر فإنه من جانب آخر يكون ذو خصائص مرغوبة فيما يتعلق بانخفاض كلا من اللزوجة viscosity والتوتر السطحي surface tension.

ولعل هذه الخصائص المرغوبة تكون مفيدة من حيث كونها تعمل على تسهيل دخول ذلك الطول السائل الى داخل القنوات channels و/ او الثغور الخاصة بالمدعم الاحادى عمودي pores monolith support الشكل مما يجعل تحسين عملية الطلاء بالغسيل.

ومن ثم فانه من المفضل العمل على تطوير سائل محسن يتواجد بمستوى مرتفع من المواد الصلبة high solids مع انخفاض الضغط البخارى، الامر الذى يمكن أن يتم تحت ظروف معتدلة نسبيا مع الحفاظ على الخصائص المفضلة المتعلقة بانخفاض كلا من اللزوجة viscosity والتوتر السطحي surface tension.

هذا وقد كشفت براءة الاختراع الامريكية رقم US ٥,٠٤٩,٣٠٩ عن طريقة الربط الببتيدى peptization route لتحضر محلول التيتانيا الثابت prepare stable titania sols كما قامت بذلك مؤخرا براءة الاختراع الامريكية ايضا رقمA١ ٢٠٠٩/٠٠٦٢١١١ US. وفيما يتعلق بهذا الاتجاه فان تريد التيتانيا المهيدر المترسب hydrous titania precursor من العملية الخاصة بالكبريتات sulfate process يمكن استخدامه – وفيما يختص بالتركيب الفيزيائي physical structure لتريد التيتانيا المهيدر المترسب hydrous titania precursor فإنه تم وصفه فى اثنين من المراجع وهى Sathgamoorthy, S. وآخرون والنمو والتصميم البللورى ٢٠٠١ الجزء الاول رقم ٢ الصفحات ١٢٣ : ١٢٩. وكذلك Jalava, J.-P في (بحث الكيمياء الصناعية والهندسية Engineering Chemistry Research ٢٠٠٠ الجزء ٣٩ رقم ٢ الصفحات ٣٤٩- ٣٦١). وبإيجاز فان تلك المادة المترسبة material comprised تكون محتوية على بللورات صغيرة small anatase primary crystallites من اكسيد التيتانيوم anatase titania والتي عادة ما يكون حجمها لا يتعدى قليلا من النانومترات nanometers حيث ترتبط تلك البللورات بعد ذلك مع بعضها البعض مكونة ما يشار اليه بالتجمعات الأولية والتى عادة ما يتراوح قطرها مابين ٥٠- ١٠٠ نانومتر. وترتبط أيضاً تلك التجمعات الأولية مع بعضها البعض بعد ذلك مكونة تكتلات يصل قطرها من ١ : ٢ ميكرومتر. وبذلك فان الجزئ النهائي المتكتل سيحتوى على شبكة داخلية مثقبة وكذا فانه

يعتقد ان خلال عملية الربط الببتيدى تستخدم ظروف مادة (من حيث درجة الحرارة والزمن والأس الهيدروجيني pH) للحصول على تلك القوى الكيميائية create chemical التي من شانها عرقلة تلك القوى التى تربط التكتلات الأولية سويا لتكون التكتلات ميكرونية الحجم micron-sized agglomerate. وعندما يتم التغلب على تلك القوى الاخيرى فانه التكلات ستتكسر الى التكتلات الاولية التى يبلغ حجمها نحو ٥٠- ١٠٠ نانومتر. وتحت ظروف الارتباط الببتيدى peptization conditions الأكثر حدة يمكن أن تنكسر تلك التكتلات الاولية الى بللورات أولية primary crystallites. ولعل من أحد أهداف الاختراع الحالى توفير وسائل بديلة لتكسير تلك التكتلات الى اجزاء أصغر والتى يمكن ان تتم تحت ظروف أقل حدة من حيث قيمة الأس الهيدروجيني pH والزمن ودرجة الحرارة وكذا يتم الحصول على الطور السائل sol ذو المحتوى المرتفع من المواد الصلبة higher solids content.

وفيما يتعلق باستخدام الأطوار السائلة من التيتانيا كمواد نشطة حفزيا titania sols active catalyst materials أو كمدعمات للمحفز catalyst supports وكرابطات للمحفز catalyst binders لعله من المفيد استخدام الأكاسيد الهيدروجينية hydroxides لعناصر المجموعة IIA, IA كناشرات او كعوامل للارتباط الببتيدى peptizing agents حيث أن القلويات مثل الصودا الكاوية NaOH والبوتاسا الكاوية KOH، تعتبر سموم قوية للمحفز فى تفاعلات الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction فعلى سبيل المثال فإن الناشرات القاعدية الخاصة بالاختراع الحالى تكون قاصرة على القواعد العضوية weak organic bases، وبالتالي يمكن ان تحترق أثناء عملية انتاج المادة المحفزة catalyst material النهائية وذلك فيما يخص تطبيقات معينة مثل الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction. كذا فإن الأمثلة الأخرى لتلك القواعد العضوية الضعيفة weak organic bases مثل الـ ٣NH وامينات الالكانول alkanolamines والتي تعتبر أقل من ثنائى ايثيل أمين من حيث القابلية للاشتعال ومن حيث التكاليف لا تعتبر بنفس القوة القلوية alkaline للثنائى ايثيل أمين وبالتالى فانها ليست فعالة فى

احداث الارتباط الببتيدى peptizing agents للتيتانيا لتحضير ذلك الطور السائل الثابت lower flammability DEA. هذا ويعتبر رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide من أمثلة تلك القواعد القوية جدا والتى تكون قدرتها على الوميض أقل من أو DEA. كذا فان هذا الجوهر الكشاف، استناداً على الحقيقة القائلة بانه يكون عبارة عن ملح salt في محلول مائي aqueous solution. على أية حال ينتج ذلك الطور السائل اذى يكون ذو توتر سطحى مرتفع نسبيا relatively high surface tension. وعلاوة على ذلك فان رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide والمنتجات الناتجة عن انحلاله (الامينات amines) يكونوا ذوى رائحة قوية offensive odors وكريهة جدا. وأخيراً فإن رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide يعتبر جوهر كشاف غالى نسبيا مقارنة بغيره من القواعد العضوية organic bases مثل أمينات الالكانول alkanolamines.

هذا ويفضل بشدة ذلك الطور السائل للتيتانيا titania sol الذي يفي بالخصائص المثالية من حيث المحتوى المرتفع من المواد الصلبة وكذلك الثبات. وكذا انخفاض الخصائص المتعلقة بالقدرة على الوميض واللزوجة viscosity والتوتر السطحي surface tension.

الوصف العام للاختراع

يوجه هذا الاختراع اهتمامه نحو تلك العمليات والتركيبات الخاصة بانتاج الاطوار السائلة من التيتانيا titania sol والتي تتميز بالثبات والقلوية alkaline وارتفاع محتواها من المواد الصلبة وانخفاض اللزوجة viscosity وانخفاض التوتر السطحي surface tension وانخفاض القدرة على الوميض. وكذا حجمها يكون تحت الميكرون microns والتي يكون لها ايضا الحد الأدنى من الرائحة الكريهة وكذلك فانه يوجه اهتمامه نحو طرق استخدامها.

وتشتمل التركيبات الخاصة بالاختراع الحالى على سبيل المثال على مخاليط mixtures من القواعد القوية والضعيفة والتى تستخدم كناشرات لتثبيت الطور السائل من التيتانيا titania sol. هذا وقد وجد أن مخاليط تلك المواد الناشرة dispersant تنتج فى صورة معلقات ذات محتوى

مرتفع نسبيا من التيتانيا titania مع انخفاض كلا من اللزوجة viscosity والتوتر السطحي low surface tension والقدرة على الوميض.

شرح مختصر للرسومات

الشكل رقم (١) : رسم بياني graph يقارن مابين لزوجة comparing viscosities المعلقات المفترضة hypothetical anatase particle لجزئيات خامة اكسيد التيتانيوم كدالة فى الكسر الكتلى للجزئ particle mass fraction وذلك للجزئيات ذات الأحجام المختلفة particles various pore volumes من الثغور.

الشكل رقم (٢) : TEM للطور السائل sol الخاص بالـ ٣S-٣٠٠B®.

الشكل رقم (٣) : يوضح صورة الـ TEM الخاصة بجزئيات particles الطور السائل sol لخامة اكسيد التيتانيوم titania sol (المثال ٢٣) الخاصة بالاختراع الحالى وذلك بعد طحن البيئة وكما تم وصف ذلك هنا.

الوصف التفصيلى

يوجه هذا الاختراع اهتمامه نحو تلك العمليات processes والتركيبات الخاصة بانتاج الطور السائلة من التيتانيا titania sol والتي تتميز بالثبات والقلوية alkaline وارتفاع محتواها من المواد الصلبة high solids وانخفاض اللزوجة viscosity والتوتر السطحي surface tension والقدرة على الوميض وكذلك فإن حجمها يكون تحت الميكرون micron والتي أيضاً يكون لها الحد الأدنى من الرائحة الكريهة وكذلك فإنه يوجه اهتمامه نحو طرق استخدامها. وتشتمل التركيبات الخاصة بالاختراع الحالى على سبيل المثال على مخاليط mixtures من القواعد العضوية القوية weak organic bases والضعيفة التي تستخدم كناشرات لتثبيت الطور السائل من التيتانيا titania sol.هذا وقد وجد أن مخاليط تلك المواد الناشرة dispersant تنتج فى صورة معلقات ذات محتوى مرتفع نسبيا من التيتانيا titania مع انخفاض كلا من اللزوجة viscosity والتوتر السطحي low surface tension والقدرة على الوميض. كذلك فان العملية تتضمن طحن البيئة الخاصة بمواد

تزيد التيتانيا titania وذلك باستخدام بيئة طحن صغيرة منخفضة الكثافة وذلك بغرض الكفاءة فى انتاج جزئيات التيتانيا titania particles فائقة الدقة وتحت ظروف الطحن النسبية من زمن ودرجة حرارة temperature وأس هيدروجيني pH. كذلك فإن تلك العملية تعتبر على درجة عالية من المرونة.كذلك فإنها تعمل على تعزيز سطح التيتانيا titania surface من حيث تحسين الأداء الوظيفة – فعلى سبيل المثال عندما يتم طحن التيتانيا titania is milled في وجود صورة من صورة السيليكا silica مثل رباعي (الكيل) أمونيوم سيليكات tetra(alkyl)ammonium silicate (مثل رباعى ميثيل أمونيوم سيليكات tetramethylammonium silicate) فان سطح جزئيات التيتانيا titania particles surfaces يتم تثبيته مما يجعله مقاوماً للتلبد مما يعمل على الحفاظ بكفاءة على طور قامة أكسيد التيتانيوم المعدنية الخاصة بالتيتانيا maintain anatase phase titania وكذلك يمنع النمو البللورى crystal growth تحت الظروف الحرارية والمائية الحرارية الحادة hydrothermal conditions حتى في وجود الفاناديا vanadia التي تضاف للتيتانيا titania ليستخدم الناتج كمحفز product catalyst. هذا ويعتبر هذا التحسن الأخير على وجه التحديد ذو التطبيقات الخاصة بأطوار التيتانيا السائلة titania sol فى الـ SCR-F حيث يمكن لدرجة الحرارة أن تكون مرتفعة جدا كنتيجة لاختراق السخام أثناء تجديدة المرشح.

هذا وفيما تتعلق بالتركيبات الخاصة بالاختراع الحالى فإنها ذات محتوى مرتفع من مواد التيتانيا الصلبة (titania solids ٣٠٪ وزنا فى مقابل ١٧,٥ +/- ٢٪ وزنا فى حالة S٥-B٣٠٠®) وكذلك فان قدرتها على الوميض تعتبر منخفضة مقارنة بالـ S٥-B٣٠٠® المتاحة. وكذلك فانها توجد بقيم منخفضة لكلا من اللزوجة viscosity والتوتر السطحي surface tension وكذلك من المميزات الأخرى أن المخاليط mixtures لا تكون ذات رائحة كريهة نسبياً relatively inoffensive odor. وفى توليفة مع تلك التركيبات – تعتبر عملية طن البيئة من الوسائل الفعالة جدا فى توليد للطور السائل للتيتانيا titania sol ذو الجزئيات صغيرة الحجم جدا generating very small particle size titania sols. وكذلك يمكن تحسين مساحة سطح التيتانيا titania

surface المسترخية من تلك الأطوار السائلة المنضجة حراريا aged sols أو بالمعاملة الهيدروجينية الحرارية thermally hydrothermally وكذلك كما أشير اليه سابقا عن طريق المعاملة بالصورة الذائبة من السيليكا silica. كذلك فانه يمكن تحسين ثابت طور اكسيد التيتانيوم tungsten trioxide during والذي يعد أمرا مرغوبا فيما يخص التطبيقات الحفزية catalytic applications.

وكذلك فان الأداء الحفزى catalytic لاطوار التيتانيا السائلة titania sols يمكن أن يتم تحسينه بدمج اضافات غير عضوية additional inorganic additives مثل ثلاثي اكسيد التنجستين tungsten trioxide during أثناء عملية الطحن الرطب wet-milling process. وفى هذه الطرق يقوم الاختراع الحالى بتوفير تركيبات ناشره بديلة والتى تسمح بالنسبة الوزنية المرتفعة من المواد الصلبة high solids مع انخفاض كلا من اللزوجة viscosity والتوتر السطحي surface tension وكذلك صغر حجم جزئيات small particle size الطور السائل sol وذلك تسهيلا لعملية التحضير. وتشتمل المخاليط mixtures المفضلة لذلك الناشر dispersant على قاعدة عضوية ضعيفة weak organic base (مثل أمين الالكانول alkanolamine) وقاعدة عضوية قوية strong organic base (مثل الالكيل أمونيوم هيدروكسيد الرباعى quaternary alkylammonium hydroxide). وبالإضافة إلى ذلك فإن السيليكا silica تعمل على تثبيت الأطوار السائلة والحفاظ على ارتفاع مساحة السطح higher surface area وكذلك فإنها تظهر أداء أفضل من حيث ثبات الطور أكثر مما فى حالة وجود تلك الأطوار السائلة sols بدون السيليكا silica كوسيلة للتثبيت او حتى بأشكال أخرى من السيليكا silica وعلاوة على ذلك فان تلك الأطوار السائلة بما تحتويه من السيليكا silica والتنجستا tungsta المضافين إليها demonstrate better phase stability تعتبر مدعمات جيدة للمحفز catalyst supports وذلك لمحفزات catalyst الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction المعتمدة على الفاناديا vanadia.

هذا ويمكن استخدام تلك الأطوار السائلة sols المنتجة طبقا للاختراع على سبيل المثال فى التطبيقات الحفزية catalytic applications مثل استخدامها كمدعمات للمحفز catalyst supports فيما يخص عملية التحكم فى تحرير الديزل diesel emission control – أو حتى التطبيقات الخاصة بالتحفيز الضوئى للملوثات pollutant photocatalyst applications والتي يفضل فيها أن تكون التيتانيا titania في صورة سائلة.

وقبل الشروع فى الوصف التفصيلى لتمثيلات الاختراع يبدو جلياً أنه من المعتقد أن الشخص ذو المهارة بهذا المجال يمكنه من خلال الوصف المرفق هاهنا أن يوظف الاختراع الحالى على أكمل وجه. هذا وتصف الأمثلة والتمثيلات التالية كيفية صنع التركيبات المختلفة كذلك فانها تصف العمليات المختلفة الخاصة بهذه الاختراع والتى تم تفسيرها هنا لمجرد التوضيح وليس الحصر والتقييد بما تم الكشف عنه ، وسيتعرف الشخص ذو المهارة بهذا المجال على التحويرات والتغيرات المناسبة فى اجراء العمل procedures.

ولعل الهدف المحدد للاختراع الحالى هو إنتاج معلق قلوي (سائل) produce a high solids ذو نسبة وزنية مرتفعة من المواد الصلبة high solids (نسبة وزنية مرتفعة من التيتانيا titania) وثابت ويتميز بانخفاض كلا من اللزوجة viscosity والتوتير السطحي low surface والقدرة على الوميض وذلك للتيتانيا titania ذات الجزئيات صغيرة الحجم small particle size وذات مساحة السطح المرتفعة high-surface area وفى الصورة البللورية لخامة اكسيد التيتانيوم titania المعدنية. ويشير المصطلح " ثابتة " الى غياب عملية الترسيب خلال الوقت وكذلك الحفاظ على اللزوجة viscosity خلال الوقت حيث أن الأطوار السائلة الغير ثابتة تميل لتكوين كميات غير مقبولة من المترسبات على مدار الشهور او أن تلك الأطوار السائلة تزداد كثافتها مكونة الطور الهلامى ultimately forming a "gel".. ويتم تجنب ذلك الترسيب بانتاج جزئيات ذات أحجام صغيرة producing particles small size.

ومن استخدامات هذه الأطوار السائلة sols على سبيل المثال وليس الحصر استخدامها كمحفزات ضوئية photocatalytics وكذلك استخدامها فى التطبيقات الخاصة بالتحكم فى تحرير الديزل diesel emission control catalyst applications. ويتم إنتاج تلك الأطوار السائلة sols باستخدام العملية التى تتضمن طحن البيئة والذى يمكن أن يتم بأبسط الطرق على النطاق الصناعى industrial scale. وكذلك فان هناك خطوة اضافية للتحويرات السطحية surface modification – إذا وجدت – تتضمن معاملة تلك الأطوار السائلة sols للتيتانيا titania بمادة غير عضوية inorganic material أخرى مثل التنجستا tungsta و/ او السيليكا silica في الصورة النشطة active form. وتتضمن تمثيلات أخرى تحويرات فى سطح التيتانيا titania surface بمصدر source من التنجستا tungsta او السيريا ceria او المنجنيز manganese أو النحاس copper او الفاناديا vanadia أو غيرهم من المحفزات النشطة active catalyst أو منشط المحفز catalyst promoter أو مثبت المحفز catalyst stabilizer، وتمتلك منتجات هذا الاختراع خصائص منفردة كما سيأتى ذلك مواد التيتانيا الابتدائية Titania Starting Materials:

في هذا الاختراع عادة ما يتم استخدام اكسيد التيتانيوم المهيدر المترسب TiO_2 hydrous من العملية الخاصة بالكبريتات sulfates process وذلك كصدر للمادة الابتدائية لخامة اكسيد التيتانيوم المعدنية ذات مساحة السطح المرتفعة source material high surface area anatase. وعلى سبيل المثال فانه يتم الحصول على ما يتم استخدام اكسيد التيتانيوم titania material المهيدر المترسب anatase crystal structure من العملية الخاصة بالكبريتات sulfates process وذلك كمصدر source للمادة الابتدائية لخامة اكسيد التيتانيوم المعدنية representative anatase ذات مساحة السطح المرتفعة high-surface area. وعلى سبيل المثال فانه يتم الحصول على مادة التيتانيا titania ذات التركيب البللورى لخامة اكسيد التيتانيوم المعدنية anatase crystal structure من مصنع MIC plant in Thann فى Thann بفرنسا France والتي تحتوى على مقادير مختلفة – يتم فقد الوزن فى عملية الاشعال – بنحو ١٦٪ وزناً بما فى ذلك المحتوى على الكبريتات المتبقية

residual sulfate content التى تكون فى صورة ثالث أكسيد الكبريت ٣SO بمقدار أقل من ٠,٨٪ وزناً وكذلك تكون ذات مساحة مسطح مرتفعة (أكبر من حوالى ٢٥٠م٢/ جم) وذات ثغور كبيرة الحجم – أكبر من حوالى ٠,٢٥ سم٣/ جم – وكذا فإن حجم جزئياتها particle size D٥٠ – وتم القياس بالتشتت الضوئي measured by light scattering – يبلغ حوالى ١,٥ ميكرون microns. وعلى أية حال فانه يمكن استخدام المصادر الأخرى للتيتانيا titania ايضا وبالأخص تلك التى تتميز بارتفاع مساحة السطح higher surface area (حتى ٤٠٠ م٢/ جم) وكذلك حجم ثغورها pore volume حتى ٠,٤ سم٣/ سم. هذا وتم معادلة المادة السابقة باستخدام النشادر المائية aqueous ammonia وتم الغسيل باستخدام الماء وذلك لتوفير منتج ذو مستوى منخفض نسبياً من الكبريتات sulfate product. كذلك فإن تلك التيتانيا titania يمكن الحصول عليها من خطوات العملية السابقة والتى على سبيل المثال تكون ذات محتوى متغير ومرتفع من الكبريتات higher sulfate content. وفى هذه الحالة فان عملية انتاج الطور السائل sol يجب أن تتضمن خطوات اضافية لخفض مستوى الكبريتات حيث أن المستويات المرتفعة من الكبريتات high sulfate levels تتسبب كما هو معروف فى فقد المحاليل الغروية لثباتها ، وبذلك يفضل استخدام التيتانيا titania ذات المحتوى المنخفض جدا من الكبريتات low sulfate titania.

تعريف المحتوى المرتفع من المواد الصلبة high solids: لعل من السمات المنفردة unique feature للاختراع الحالي هي إمكانية تحضير أطوار سائلة للتيتانيا تتميز بارتفاع محتواها من المواد الصلبة high solids – وبالأخص particularly ذات حجم مرتفع – مع انخفاض لزوجتها low viscosity titania وذلك باستخدام مصادر التيتانيا titania sources التي تتميز بارتفاع مساميتها – على سبيل المثال مثل ماتم وصفه فى مبادئ كيمياء الغرويات والأسطح لـ Ragapopalan, Hiemenz الصفحة رقم ١٦٨ ويصف نموذج Dougherty- Krieger اللزوجة viscosity النسبة للمعلق المثالي للجزئيات الكروية وفقا للحجم المشغول والذى تعرضه تلك

الجزئيات φ واثنين من الثوابت وهى الحجم المشغول المحدد φmax واللزوجة الجوهرية intrinsic viscosity η حيث :

$$[\eta] = \eta o / \eta \varphi max^{-1} - \varphi max] / \varphi - (]$$

حيث :

η : هى لزوجة معلق الجزئيات

ηo: : هى لزوجة المذيب النقى.

كذلك فإنه فيها يخص الجزئيات particles المسافية يوجد علاقة مابين الـ φ والكسر الكتلى mass fraction للمواد الصلبة solids x والذي يعتمد على الكثافة الهيكلية للجزئ particle skeletal density ps والتي أخذت بـ ٣,٨/ سم٣ من خامة اكسيد التيتانيوم anatase المعدنية. وكذلك كثافة المائع fluid density pf وحجم ثغور particle pore volume الجزئ pv كما تم القياس على سبيل المثال باستخدام مقياس المسامية للنيتروجين nitrogen porosimetry.

$$\Phi = (1) / pr\ x\ (1/ps + pv)\ -x\ ps^{-1} / p -))$$

ويوضح الشكل رقم ١ المنحنيات التى تم حسابها بغرض تمثيل جزئيات خاصة اكسيد التيتانيوم المعدنية representative anatase particles مع أحجام الثغور pore volumes PV وذلك عند ٠,٠٠ سم٣/ جم و ٠,٤٠ سم٣/ جم و ٠,٥٠ سم٣/ جم على الترتيب وباستخدام القيم المعتادة والمقرره لـ :

$$\Phi = 0,632 \quad 9 = [\eta] = 3,13$$

كذلك يمكن من خلال الشكل رقم ١ ملاحظة أنه بزيادة محتوى الملاط من المواد الصلبة solids عن الكسر الكتلى mass fraction ٠،٤٠ فإن اللزوجة viscosity تزداد أيضاً بشكل متدرج ومع حجم مسام الجزئيات فى حين أن الزوجة تظل منخفضة جداً فى حالة الجزئيات الغير مسامية non-porous particles.وعلاوة على ذلك فإنه بزيادة حجم ثغور pore volumes الجزئ تزداد اللزوجة viscosity وذلك مع ثبات الكسر الكتلى mass fraction. والخلاصة من كل هذه

المناقشات أن معلقات التيتانيا ذات المحتوى المرتفع من المواد الصلبة high solids السابقة والتي تشتمل على التيتانيا الخاصة بطور معدن اكسيد التيتانيوم والخاصة لأغراض الاصباغ تكون من جزئيات التيتانيا titania particles التي تكون حجم ثغورها pore volume منخفض أو معدم – وبالتالي فإن هناك تحدياً كبيرا أمام تكوين جزئيات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية representative anatase particles للتيتانيا والتي تكون مسامية بدرجة عالية والخاصة بالاختراع الحالي وفى أطوار سائلة ذات محتوى مرتفع من المواد الصلبة high solids ومع الحفاظ على قيمة منخفضة للزوجة حيث أن المائع يتغلغل فى ثغور الجزئ fluid entrained particle pores.

الناشـرات Dispersants :-

يعد هذا الاختراع الحالي كما سبق الإشارة إلى ذلك هو توفير طور سائل ثابت مائي قلوي يكون ذو محتوى مرتفع من المواد الصلبة high solids وقدرة منخفضة على الوميض lower flammability من ذلك المنتج التقليدي conventional product S-٥B٣٠٠® ولكن مع الحفاظ على خصائص ذلك المنتج أو الحصول على ما هو أفضل منها. ويتم تكوين المادة التى تعتبر هى مصدر التيتانيا titania source material في صورة ملاط باضافة الماء مع وجود ناشر قلوى alkaline dispersant present. كما يفضل أن يكون هذا الناشر dispersant هو مركب عضوي organic compound لا يترك أية متبقيات بعد الاحتراق الحادث أثناء الكلسنة calcination والخاصة بالتطبيقات مثل الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction والتى تعبر فيها ايونات الصوديوم ions sodium أو البوتاسيوم potassium سموماً قوية للمحفز strong catalyst poisons. كذلك فإن هذه المتبقيات يمكنها العمل على تثبيط النشاط الحفز photocatalytic activity للتيتانيا عند استخداما فى التطبيقات الخاصة بالتحفيز الضوئي. وكذلك فإنه يفضل أن يكون ذلك الناشر dispersant يقبل الامتزاج بالماء miscible water وذلك لمنع انفصال الطور السائل النهائي final sol إلى طور – مائي aqueous phase وآخر عضوي ويوضح الجدول رقم ١ قائمة بتلك الناشرات dispersants التي يمكن استخدامها فى الاختراع

الحالي حيث يلاحظ انه يوجد هناك تشكيله من المركبات العضوية التى تتميز بكونها قلوية وذات ضغط بخارى منخفض (ارتفاع نقطتى الغليان higher boiling والوميض flash points) اكثر مما فى حالة الـDEA وكذلك فإنها قابلة للامتزاج بالماء فعلى سبيل المثال من المجموعات المناسبة لهذا الغرض هى مجموعة أمينات الألكانول alkanolamines والتي تشمل على سبيل المثال وليس الحصر أحادى الميثانول أمين monoethanolamine وثنائى أيثانول أمين diethanolamine وأحادى ايزو بربانول أمين monoisopropanolamine والأمينو ميثيل بروبانول aminomethylpropanol. كذلك فمن الأمثلة الاخرى لأمينات الالكانول alkanolamines التي يمكن استخدامها فى الاختراع الحالى على سبيل المثال وليس الحصر ثلاثي ايثانول أمين triethanolamine وأيزو بروبانول أمين isopropanolamine وثنائي أيزوبروبانول أمين diisopropanolamine وثلاثي أيزو بروبانول أمين triisopropanolamine.

وبدلاً من ذلك فإنه يمكن استخدام أمينات الالكانول alkanolamines المستبدلة مثل أمينات الالكانول المستبدلة بالالكيل والتى منها على سبيل المثال وليس الحصر N,N – ثنائي ميثيل أيثانول أمين N,N-dimethylethanolamine و N – ميثيل ثنائي ايثانول أميـن N-methyldiethanolamine و N – ميثيل ايثانول أمين N-methylethanolamine و N,N – ثنائي ايثيل ايثانـول أمين N,N-diethylethanolamine. وتعتبر هذه المركبات جواهر كشافة متوفرة ويمكن استخدامها بالفعل على سبيل المثال فى التطبيقات الخاصة بتنقية غازات العوادم exhaust gas scrubbing applications وكذلك وجد أنها يمكن استخدامها كناشرات للتيتانيا dispersants for titania. كذلك فهناك مادة أخرى تم الاشارة اليها فى الجدول رقم ١ وهى رباعى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide وعلى أية حال فان رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide لا يكون من المرغوب استخدامه بالكميات المقدره كناشر لأنه غالى الثمن نسبيا وكذلك فإنه ذو رائحة نتنه ويمكنه أن يعطى مخاليط mixtures مع الماء تقسم بارتفاع نسبى فى توترها السطحى high surface tension

mixtures. كذلك فإن الالكيل أمونيوم هيدروكسيدات الرباعية quaternary alkylammonium hydroxides التي تتسم بنفس الخصائص هى على سبيل المثال وليس الحصر رباعى ايثيل أمونيوم هيدروكسيد tetraethylammonium hydroxide ورباعي بروبيل أمونيوم هيدروكسيد tetrapropylammonium hydroxide.. الخ.

كذلك فإن الجدول رقم ١ يوضح – لمعظم أمثلة الناشرات dispersant examples – مقياسا لقوة القاعدة – وكذلك الـ PKa اللوغاريتم السالب لثابت انحلال الحمض acid dissociation حيث أنه كلما ارتفعت قيمة البـ PKa كلما زادت قوة القاعدة. ومن ثم فإن ثنائي ايثيل أمين diethylamine على سبيل المثال يكون أقوى من أحادى ايثانول أمين monoethanolamine والذي يعتبر قاعدة أقوى من ثنائى ايثانول امين diethanolamine حيث أن الـ ٨,٩ < ٩,٥ < ١٠,٨ PKa. وفى حين أن الأمينات amines السابقة تعتبر قواعد قوية نسبيا فإن القاعدة الأقوى فى الجدول رقم ١ هى رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide حيث أن هذا الجوهر الكشاف ينحل تقريبا بصورة كاملة فى الماء حيث يعتبر موصل كهربى بنسبة ١ : ١ وبذلك فإن تركيز الهيدروكسيد من الضرورى أن يكون مساويا للتركيز الابتدائي رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide.

الجدول رقم (١)

أمثلة للناشرات المستخدمة فى تعليق التيتانيا فى الطور السائل المائي

الكاشف	الاختصار	الوزن الجزيئي	الكثافة	الذوبانية في الماء	درجة الغليان (°م)	درجة الوميض (°م)	الحموضة PKa
هيدروكسيد الأمونيوم	NH_4 OH	١٨,٠	٠,٩٠	يمتزج بالماء	٣٦	–	٩,٣
ثنائي ايثيل	DEA	٧٣,١	٠,٧١	يمتزج	٥٥	٢٨–	١٠,٨

الكاشف	الاختصار	الوزن الجزيئي	الكثافة	الذوبانية في الماء	درجة الغليان (°م)	درجة الوميض (°م)	الحموضة PKa
أمين				بالماء			
رباعى ميثيل أمين هيدروكسيد	TMAOH	٩١,١	١,٠٠	يمتزج بالماء	–	١٠٠	–
احادى ميثانول أمين	MEAOH	٦١,١	١,٠١	تام	١٧٠	٨٥	٩,٥
احادى ميثيل ايثانول أمين	MMEAOH	٧٥,١	٠,٩٠	اكبر من ١٠	١٥٨	٧١	–
ثنائي ايثانول أمين	DEAOH	١٠٥,١	١,٠٩	يمتزج بالماء	٢١٧	١٦٩	٨,٩
ثلاثي ايثانول امين	TEAOH	١٤٩,٢	١,١٣	يمتزج بالماء	٣٦٠	١٧٩	٧,٨
ميثيل ثنائي ايثانول أمين	MDEAOH	١١٩,١	١,٠٤	تام	٢٤٢	١٤٠	–
ثنائي ميثيل ايثانول امين	MDEAOH	٨٩,١	–	–	١٣٥	٤١	١٠,٣
أمينو ميثيل ببروبانول	AMP	٨٩,١	٠,٩٤	–	–	٧٧	٩,٨
احادى ايزو	MIPA	٧٥,١	٠,٩٦	تام	١٥٩	٧٣	٩,٧

الكاشف	الاختصار	الوزن الجزيئي	الكثافة	الذوبانية في الماء	درجة الغليان (°م)	درجة الوميض (°م)	الحموضة PKa
بروبانول أمين							
ثنائي أيزو نرونانول امين	DIPA	١٣٣,٢	٠,٩٩	تام	٢٤٩	١٣٥	٩,١
ثلاثي أيزو برونانول أمين	TIPA	١٩١,٣	٠,٩٩	-	٣٠٦	١٦٠	٨,١

الأمثلة : توصيف وخصائص الأطوار السائلة اللزجة :-

المثال رقم (١) : B ٣٠٠-٥S :-

يعتبر ناشر التيتانيا titania S ٣٠٠-٥ B من المواد السابق والمتوفره والتى يتم الحصول عليها من شركة MIC فى THANN بفرنسا France. وقد تم تحضير هذا الطور السائل sol (سيشار إليها هنا في أي موضع آخر بـ ١E) من خلال طريقة الربط الببتيدى peptization route باستخدام قاعدة عضوية قوية strong organic base وهى ثنائي ايثيل أمين diethylamine DEA. ويمكن توصيف ذلك الطور السائل sol بالعديد من الوسائل لتحديد خصائصه الفيزيائية determine physical properties. وتم قياس التوتر السطحي surface tension لملاطات الـ TiO_2 باستخدام مقياس التوتر السطحي surface tension Kruss K-١٠٠ وباستخدام طريقة الحلقة Tensiometer using لـ DU Nouy. وكذلك تم قياس اللزوجة viscosity باستخدام مقياس اللزوجة Brookfield وكذلك تم قياس مدى القدرة على الوميض باستخدام طريقة Peusky – Martens. وكذلك فان العينة قد تم تحليلها باستخدام المجهر الالكترونى النافذ Transmission Electron Microscopy. كذا فانه قد تم تجهيز العينة لتكون مناسبة للتحليل بالمجهر الالكترونى النافذ Transmission Electron Microscopy بتخفيف ذلك الملاط ١٠٠٠ : ١ وذلك باستخدام مخلوط using mixture

٥٠ :٥٠ بين الايزوبروبانول isopropanol والماء – وقد تم رج المعلق المخفف يدويا ثم تم غمس شريحة المجهر الالكترونى الكاسح النحاسية المغلفة بالكربون carbon مباشرة في المعلق ثم سمح للشريحة بالتجفيف هوائيا ثم تم فحصها باستخدام المجهر الالكترونى النافذ Transmission Electron Microscopy عند مدى تكبير يتراوح ما بين ٥٠ وحتى ٤٠٠,٠٠٠ مره. وتم إجراء التحليل باستخدام المجهر الالكترونى النافذ Transmission Electron Microscopy JEOL ٢٠٠٠FX ١١ TEM و الذى تم تشغيله عند ٢٠٠ كيلو فولت. وتم توجيه الاهتمام أثناء عملية التصوير توصيف حجم وتوزيع الطور وتم التقاط الصور باستخدام كاميرا GATAN متعددة المسح CCD ووضعت بصيغة JPEG.

المثال رقم (٢) : SB – X١ :

تم الحصول على عينة التيتانيا titania الناشرة dispersant SB-X١ من شركة Mix فى Tahnn بفرنسا وقد تم تحضير ذلك الطور السائل sol من خلال طريقة الربط الببتيدى peptization route وباستخدام قاعدة عضوية قوية strong organic base وهى رباعى ميثيل امونيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide TMAOH وقد تم توصيف الطور السائل sol كما سبق.

الجـدول رقم (٢)

خصائص الأطوار السائلة sols السابقة

الطور السائل	المثال	TiO_2 الوزن٪	الناشر dispersant	الوزن ٪ للناشر	الأس الهيدروجيني	اللزوجة (بالستيوان)	التوتر السطحي (ملي نيوتين/ متر)	نقطة الوميض (°م)
S5-300 B	١	١٧,٥	DEA	٢,٦	١١,٥	٢,٥	٤٧	٣٨
SB-X1	٢	١٧,٥	TMAOH	١,٢	١٢,١	٢,٤	٧١	اكبر من ١٠٠

ويتضح من الجدول رقم ٢ أن كلا من الأطوار السائلة sol S ٣٠٠-٥ B و ١SB-X الخاصة بالأمثلة ١ ، ٢ تم تكوينها باستخدام قواعد عضوية قوية strong organic base ولكن منفصلة ومن خلال طريقة الرابط الببتيدى peptization method. كذلك فإن كلا منهما ذو محتوى منخفض من المواد الصلبة المتمثلة فى التيتانيا low titania solids حيث يبلغ هذا المحتوي ١٧,٥٪ وزناً فقط. كذلك فإن هذه الأطوار السائلة sols تكون لزوجتها منخفضة ولكنها على أية حال تختلف من حيث نقطة الوميض وقيمة التوتر السطحى surface tension.

ولا يفضل انخفاض نقطة اشتعال low flash point الـ ٣٠٠-٥S B وكذلك قيمة التوتر السطحي surface tension المرتفعة في حالة الـ ١SB- X. كذلك فإن الشكل ٢ يوضح أن جزئيات التيتانيا titania particles فى حالة الطور السائل sol للـ ٥S B٣٠٠- تتكون من التكتلات الابتدائية primary aggregates التي يكون حجمها ٥٠-٦٠ نانو متر وكذلك فان هذه التكتلات تتكون من بللورات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية representative anatase والتي يصل حجمها إلى قليل النانومترات nanometers.

كذلك فان اتضح من خلال تحليل المجهر الالكترونى الكاسح للطور السائل TEM analysis ١SB-X sol للـ أن جزئيات التينايا titania particles في هذه الحالة تتكون أيضاً تلك التكتلات الابتدائية primary aggregates التي يكون حجمها ٥٠-٦٠ نانومتر وكذلك فان هذه التكتلات تكون من بللورات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية representative anatase والتي يصل حجمها إلى قليل من النانومترات nanometers.

الأمثلـــة من (٣-٩) :

فى الأمثلة التالية تم تحضير العديد من الأطوار السائلة sols باستخدام تشكيلة من الناشرات dispersants سواء في صورة مفرده او فى صورة توليفات مع بعضها البعض. وفيما يتعلق بهذه التجارب فغن الناشرات المائية كانت محتوية على ٣٠٪ من اكسيد التيتانيوم anatase titania TiO_2 وبنسبة ثابتة من الكتلة الكلية للناشر منسوبا ذلك إلى اكسيد التيتانيوم anatase titania

TiO_2 وهى ٢٠٪ وزناً وبالتالي فان المحتوى الكلي من المواد الصلبة solids (التيتانيا titania + الناشر dispersant) يكون حوالي ٣٧,٥٪ وزناً. وحيث أن المقدار الكلي من الناشر dispersant يكون حوالي ٧,٥٪ وزناً. كذا فان التيتانيا titania الابتدائية تم الحصول عليها من شركة MIC فى THANN بفرنسا France حيث كانت هذه المادة material في صورة بللورات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية anatase crystal form. وحيث يكون هناك فقدا مقداره ١٧٪ وزناً عند الاحتراق عند ١٠٠٠°م وكذلك تحتوى على اقل من ٠,٨٪ وزناً من ثالث اكسيد الكبريت SO٣ وكذا فإن متوسط حجم الجزئ particle size D٥٠ كان ١,٢ ميكرون microns.تم تحضير ١٠٠ جرام من كل ملاط و ٧٥ جرام من بيئة الطحن و (٠,٣ مللم من بيئة YTZ) قد تمت اضافتهم. ثم بعد ذلك تم اختزال حجم جزئيات التيتانيا titania particles بطحن البيئة باستخدام الطاحونه الكوكبية Brinkman Retzsch لمدة ساعة واحدة وبعد ذلك تم تحديد مواصفات المنتجات وذلك بقياس الأس الهيدروجينى pH واللزوجة viscosity وحجم الجزئيات particles size (عن طريق التشتت الثابت للضوء فى الماء Malvern Masterizer ٢٠٠٠) وتتضح نتائج ذلك فى الجدول رقم ٣.

الجـدول رقم (٣)

خصائص الأطوار السائلة اللزجة التى تم تحضيرها من خلال الطحن الكوكبى

مثال	وصف المنتج و/ أو الناشر	النسبة المئوية للمواد الصلبة TiO_2	النسبة المئوية الكلية للناشر (وزن / وزن لـ TiO_2)	الأس الهيدروجينى PH	الملاحظات	بالميكرون		اللزوجة بالسنتيواز
						D50*	D90*	
١.	S5-300 B (DEA)	١٧,٥	١٥	١١,٨	مائع	٠,٠٩	٠,١٢	٢,٥
٢.	SB-X1 (TMAOH	١٧,٥	٧	١٢,١	مائع	٠,١١	١,٢٠	٢,٤

مثال	وصف المنتج و/ أو الناشر	النسبة المئوية للمواد الصلبة TiO_2	النسبة المئوية الكلية للناشر (وزن / وزن لـ TiO_2)	الأس الهيدروجيني PH	الملاحظات	بالميكرون		اللزوجة بالستنيواز
						D50*	D90*	
٣.	رباعى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد TMAOH	٣٠	٢٠	١٣,٧	مائع	٠,١٠	٠,١٨	٤,٦
٤.	احادى إيثانول أمين MEAOH	٣٠	٢٠	١٠,٧	مائع غليظ	٠,١١	٠,٢١	٣,٢٩٩
٥.	ثنائي ايثانول أمين DEAOH	٣٠	٢٠	٩,٩	مائع غليظ	٠,١٢	٠,٢٣	١٩٠
٦.	ميثيل ثنائي ايثانول أمين MDEAOH	٣٠	٢٠	٩,٧	مائع غليظ	٠,١١	٠,٢٤	٤,١٩٩
٧.	NH4 OH	٣٠	٢٠	-	هلامى	٠,٧٢	١,٢٩	-
٨.	DEAOH + MEAOH (15-5)	٣٠	٢٠	١٠,٢	مائع غليظ	٠,١٢	٠,٢٣	١,٢٠٠
٩.	DEAOH + NH4 OH (18-2)	٣٠	٢٠	١٠,٢	مائع غليظ	٠,١١	٠,٢٣	١,٨٢٤
١٠.	DEAOH + TMAOH (15-5)	٣٠	٢٠	١٢,٤	مائع	٠,١٢	٠,٢٧	٤,٧
١١.	DEAOH +	٣٠	٢٠	١١,٠	مائع	٠,١٢	٠,٢٧	٣,٥

مثال	وصف المنتج و/ أو الناشر	النسبة المئوية للمواد الصلبة TiO_2	النسبة المئوية الكلية للناشر (وزن / وزن لـ TiO_2)	الأس الهيدروجيني PH	الملاحظات	بالميكرون		اللزوجة بالستيواز
						D50*	D90*	
	TMAOH (18-2)							
.١٢	DEAOH + AMP (15-5)	٣٠	٢٠	١٠,٤	مائع	٠,١١	٠,٢٦	٦,٨
.١٣	DEAOH + TMAOH (18-2)	٣٠	٢٠	١١,٣	مائع	٠,١١	٠,٢٦	٥,١
.١٤	DEAOH + TMAOH (18-2)	٣٠	٢٠	١٠,٨	مائع	٠,١١	٠,٢٤	٦,٩
.١٥	DEAOH + TMAOH (19-1)	٣٠	٢٠	١٠,٤	مائع	٠,١١	٠,٢٥	٦,١
.١٦	MEAOH + AMP (15-5)	٣٠	٢٠	١٠,٧	هلامي	٠,١١	٠,٢١	١,٦٨٦
.١٧	DEAOH + AMP (18-2)	٣٠	٢٠	١٠,١	مائع	٠,١١	٠,٢٥	١٣,٣
.١٨	DEAOH + AMP + TMAOH (15-4-1)	٣٠	٢٠	١٠,٦	رغوى ولكنه مائع	٠,١١	٠,٢٧	٥,٨

مثال	وصف المنتج و/ أو الناشر	النسبة المئوية للمواد الصلبة TiO_2	النسبة المئوية الكلية للناشر (وزن / وزن لـ TiO_2)	الأس الهيدروجيني PH	الملاحظات	بالميكرون		اللزوجة بالسنتيبواز
						D50*	D90*	
.١٩	TEAOH + TMAOH (18-2)	٣٠	٢٠	١٠,٢	مائع	٠,١١	٠,٢٥	٧,٠
.٢٠	TEAOH + AMP (15-5)	٣٠	٢٠	٩,٩	رغوى	٠,١٣	٠,٤٢	١٠,٠
.٢١	MEAOH + MIPA (15-5)	٣٠	٢٠	١٠,٧	مائع غليظ	٠,١١	٠,٢١	٢,١٦٦
.٢٢	DEAOH + MIPA (15-5)	٣٠	٢٠	١٠,١	رغوى خفيف	٠,١١	٠,٢٥	٨٠

وفى الأمثلة من رقم ٣ وحتى رقم ٧ نجد أن كل طور سائل sol يحتوى على ناشر واحد فقط وذلك فيما عدا الطور السائل sol الخاص بالمثال رقم ٣ (رباعى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide) وكذا فإنه يلاحظ أن لزوجة كلا من تلك الأطوار السائلة sols المحضرة تكون مرتفعة جداً وكذلك فإنه فى أحد الحالات (٧E – هيدروكسيد الامونيوم ammonium hydroxide) نجد أن هذا الطور السائل sol تتم تقسيته بحيث يكون فى صورة هلامية بحيث يقاوم فعل التدفق. كذلك فإنه في المثال رقم ٣ – TMAOH نجد أن اللزوجة viscosity تكون منخفضة نسبياً ولكن قيمة الأس الهيدروجيني pH تزداد استثنائيا كذلك فإنه كما أشير إلى ذلك سابقا نجد أن قيمة التوتر السطحي surface tension للطور السائل لـ SB- X١

والذى يتم تحضيره باستخدام رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide فقط تكون مرتفعة جدا وكذا فإن رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide يكون غالي الثمن جداً وذو رائحة نتنه.

كذلك فإنه فيما يتعلق بالاطوار السائلة sols الخاصة بالأمثلة رقم ٨ و ٩ والتى تم تحضيرها باستخدام مخاليط mixtures من اثنين من الناشرات dispersants DEAOH / MEOH فى المثال٨ و OH, DEAOH٤NH فى المثال رقم ٩ فان المقدار الكلي من الناشر dispersant في حالة تلك المخاليط mixtures قد تم الحفاظ عليه ثابتا ومساويا لـ ٢٠٪ وزناً من التيتانيا titania. في حين أن نسبة الناشرات dispersants تباينت كما يتضح ذلك فى الأقواس الموضحة فى الجدول رقم ٣. ومن ثم فإن الطور السائل sol الخاص بالمثال رقم ٨ قد تم تحضيره بمزج ثنائي ايثانول أمين mixing diethanolamine واحادى ايثانول أمين monoethanolamine بنسبة ١٥ : ٥٪ وزناً وعلى أساس الـ TiO_2.

المثال رقم ١٠-٢٢

كذلك يتضح من الجدول رقم ٣ أنه حتى في حالة تلك الناشرات الممزوجة mixed dispersants نجد أن لزوجة تلك الأطوار السائلة sols تكون مرتفعة جدا من تلك الناشرات dispersants ثابت ومساويا لـ ٢٠٪ وزناً من التيتانيا titania. كذلك فإن نسبة تلك الناشرات dispersants تباينت كما هو موضح فى الأقواس الموضحة فى الجدول رقم ٣ ولعله من المدهش أنه يلاحظ فى الجدول رقم ٣ أن مخاليط mixtures رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide مع أمينات الالكانول alkanolamines DMEAOH, TEAOH, DEAOH, MEAOH قد أظهرت قيماً منخفضة جداً يتواجد . رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide بمقادير منخفضة نسبياً تتراوح من ١-٥٪ وزناً – على أساس الـ TiO_2. كذلك فان تأثير ذلك المقدار الصغير من رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide المضاف على اللزوجة viscosity عندما تم مزجه مع

أمينات الالكانول alkanolamines يتضح تماما بمقارنة تلك الأطوار السائلة sols الخاصة بهذه الأمثلة بتلك الأمثلة (الأطوار السائلة الخاصة بالأمثلة ٥,٤) حيث توجد أمينات الألكانول alkanolamines كناشر فقط. كذلك يتضح أن لزوجة تلك الأطوار السائلة sols المصنوعة من مخاليط الناشر dispersant الخاص بأمينات الالكانول alkanolamines مع رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide تكون مشابه للزوجة الـ ٣٠٠-٥S ®B - المثال رقم ١ - وذلك على الرغم من الزيادة فى محتوى المواد الصلبة solids (حوالي ٣٠٪ TiO_2) للأطوار السائلة sols الخاصة بالاختراع الحالي.

كذلك فقد تم تحضير المخاليط mixtures الثنائية والرباعية وباستخدام الطريقة الموضحة سابقا وبالتحديد فانه قد تم استبدال القاعدة القوية جدا رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide بالقواعد القوية MIPA, AMP و PKA = ٩,٨ -٩,٧ على الترتيب وذلك لتكوين مخاليط mixtures مع الـ DEAOH, MEAOH الـ TEAOH. وعندما يتم مزج الـ AMP بمقدار يتراوح من ٢-٥٪ وزناً (على أساس الـ TiO_2) مع الـ DEAOH - الأمثلة ١٢ و ١٧ فإن المخاليط mixtures تكون ذات لزوجة منخفضة بشدة بالنسبة لذلك الطور السائل sol الذي تم تكوينه بالـ DEAOH فقط - المثال ٥ وبالمثل فانه عندما يتم مزجه مع الـ TEAOH - المثال رقم ٢٠- فإن اللزوجة viscosity ستكون منخفضة نسبيا وعلى أية حال عندما يتم مزج الـ AMP مع الـ MEAOH - المثال رقم ١٦ فإن اللزوجة ستكون مرتفعة وسيكون الخليط صوره هلامية وبالتالي فإن الـ AMP ليس له نفس هذا التأثير القوى الخاص بالـ رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide. وبالمثل يمكن تسجيل الملاحظات المتعلقة بمخاليط mixtures الـ MIPA مع أمينات الالكانول alkanolamines MEAOH المثال رقم ٢١ - والـ DEAOH -. كذا فإنه في حالة المثال رقم ٢١ نجد أن لزوجة الطور السائل sol تكون مرتفعة جدا فى حين أنه فى حالة المثال رقم ٢٢ نجد أن لزوجة الطور

السائل sol تكون متوسطة. وبدون التقيد بنظرية معينة فإنه يمكن الانحراف شيئاً ما عن عن البيانات السابقة.

اولاً :- عند تحضير هذه الأطوار السائلة sols التي تتميز بقلويتها وارتفاع محتواها من المواد الصلبة المتمثلة فى التيتانيا high solids titania sols وعندما يتم استخدام القواعد الضعيفة التى يكون Pka أقل من ٩,٥ ، على أنها الناشر dispersant الوحيد وعند مستويات منخفضة نسبياً (٢٠٪ وزناً على أساس الـ TiO_2) – كذلك فإن الأطوار السائلة sols المنتجة تميل إلى أن تكون ذات لزوجة مرتفعة نسبيا desired low viscosity.

ثانياً : – المخاليط mixtures المكونة من القاعدة القوية جداً من رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide وقواعد امينات الالكانول alkanolamines الضعيفة نسبيا يمكنها أن تنتج الأطوار السائلة sols ذات اللزوجة المنخفضة المرغوبة desired low viscosity.

<u>أمثلة عمليات الطحن :</u>

يتضمن أيضاً الاختراع الحالي انحلال التكتلات وانحلال التجمعات لجزئيات التيتانيا titania particles الابتدائية المتكتلة والمتجمعة وذلك عن طريق الطحن باستخدام بيئة صغيرة جدا وفى وجود تلك التوليفات فى الناشر dispersant. وتعد تلك الطريقة من التحضير ضرورية للاختراع الحالي حيث وجد أن طريقة الربط الببتيدى الكيميائي والتى تستخدم لتحضير هذه الأطوار السائلة sols لا تكون فعالة مع مخاليط الناشر السابق وصفها. كذا فإنه في عملية الطحن تعبر المتفعلات (بما فى ذلك مصدر التيتانيا titania source material ومخاليط الناشر ٩ خلال طاحونة البيئة (مثل طاحونة الـ Netsch Labstar LR MKZ-١٠). وبعد زمن قصر في غرفة الطحن نجد أن تكتلات وتجمعات التيتانيات titania في المادة الابتدائية تنحل مكونة الطور السائل sol الثابت الفائق الدقة للتيتانيا titania والذي يشتمل بصورة اساسية على الجزئيات ذات الحجم البالغ نحو ٥ نانومتر مع وجود بعض البقايا من هذه التجمعات والتى يكون حجمها ٣٠-

٦٠ نانو متر وكذلك التجمعات الأكبر حجما والتى يكون حجمها أكبر من ١٠٠ نانومتر. وفى عملية الطحن هذه يتم توفير الطاقة الميكانيكية mechanical energy بواسطة بيئة الطخن التى تعمل على التزويد بالطاقة الكيميائية mechanical energy الخاصة بعملية الربط الببتيدى للألكالين alkaline peptization process مما يسمح بتكوين الأطوار السائلة sols ذات المحتوى المرتفع من المواد الصلبة high solids والذي يتم تكوينه تحت ظروف معتدلة نسبيا من حيث الزمن ودرجة الحرارة وقيمة الأس الهيدروجينى pH. كذلك فان من السمات الاساسية لتلك العملية الخاصة بالطحن هى انها تسمح بتكوين المرونة عندما يتم اجراءها مع اضافة محورات سطح التيتانيا titania surface modifiers والتي من أمثلتها على سبيل المثال وليس الحصر السيليكا silica والتنجسنا tungsta والألومنيا alumina. وفى المقابل فان مثل هذه الاضافات تتداخل مع عملية الربط الببتيدى الكيميائى حيث أن تلك الاضافات تعمل على زيادة تثبيت سطح التيتانيا titania surface. كذا فإنه من المفيد أن يتم دمجها أثناء خطوة التفتيت، كذلك فإن الخصائص الكيميائية المتفرده للناشر تكون مطلوبة لتثبيت جزئيات التيتانيا titania particles الصغيرة وتوجيهها نحو عملية اعادة التجمع وكذلك لتوفير الأطوار السائلة sols ذات اللزوجة المنخفضة low viscosity والتوتر السطحي المنخفض low surface والتي يتم تكوينها تحت طحن معتدله mild milling conditions.

المثال رقم (٢٣) :-

تحضير الطور السائل sol ذو المحتوى المرتفع من المواد الصلبة high solids من خلال طحن بيئة التيتانيا titania مع الناشر dispersant المكون الـ DEAOH/ TMAOH الممزوجين : يوضح هذا المثال مدى سهولة تحضير لتركيبات الخاصة بالاختراع الحالى والتى تتم طورها السائل بارتفاع محتواه من المواد الصلبة high solids وذلك عن طريقة طحن البيئة via media milling. تم تحضير تركيبة الملاط عن طريق مزج ٦,٦٦ كجم من ثنائى ايثانول أمين diethanolamine ٨٥٪ من الـ DEAOH و ٢,٥٢ كجم من رباعي ميثيل أمونيوم هيدروكسيد

) TMAOH ٢٥٪tetramethylammonium hydroxide (مع ٤٤,٥١ كجم من الماء. وتم إضافة ٣٠,٣ كجم من خامة اكسيد التيتانيوم المعدنى للتيتانيا) anatase titania ١٧٪ فقد عند الاحتراق وأقل من ٠,٨٪ وزناً من ثالث اكسيد الكبريت ٣SO) إلى هذا المحلول ومع المزج الجيد good mixing. ويحتوى هذا المخلوط على ٣٠٪ وزناً من اكسيد التيتانيوم TiO_2 anatase titania و ٦,٧٥٪ وزناً من DEAOH و ٠,٧٥٪ وزناً من الـ TMAOH. وتم طحن كل ذلك باستخدام طاحونة الـ Netzsch LMZ-١٠ ومع ٠,٢- ٠,٣ مللم من البيئة – وتم اعادة تدوير الملاط خلال غرفة الطحن ومقداره ١٧٣ دقيقة ، وقد تم تعين المادة هنا كما فى حالة ٢٣E. وتتضح بعض خصائص الطور السائل sol الخاص بالمثال ٢٣ فى الجدول ٤. كذلك فإنه يلاحظ أن قيمته الأس الهيدروجين pH للطور السائل sol كان مقدارها ١٠,٨ والتى بذلك تكون أقل من تلك الخاصة بـ ٥S -٣٠٠ ٢B وكذلك يتميز الطور السائل sol بارتفاع نقطة اشتعاله flashpoint وانخفاض رائحته essentially odor-less.

الجـدول رقم (٤)

الأطوال السائلة المختلفة التى تم تحضيرها عن طريق طحن البيئة

المثال	الاكسيد الغير عضوى	النسبة المئوية للاكسيد الغير عضوى	الناشر /١	النسبة المئوية لوزن الناشر ١	الناشر /٢	النسبة المئوية لوزن الناشر ٢	الاس الهيدروجينى PH	D50 بالميكرون	اللزوجة بالسنتيواز	التوتر السطحي بالملى نيوتين / متر
.٢٣	TiO_2	٣٠	DEAOH	٦,٧٥	TMAOH	٠,٧٥	١٠,٨	٠,١٠	٥,١	٥٥
.٢٤	TiO_2	٣٥	MEAOH	٦,٣٠	TMAOH	٠,٨٠	١١,٢	٠,١٢	٨,٥	٤٣
.٢٥	TiO_2 WO_3	٣٠	MEAOH	٢,٩٦	TMAOH	٠,٥٥	١٠,٣	٠,١٢	٩,٠	٤٢
.٢٦	TiO_2	٣٠	MEAOH	٢,٤٠	TMAOH	٠,٩٠	١٠,٢	٠,١٢	٤,٥	٤٦

المثال	الاكسيد الغير عضوى	النسبة المئوية للاكسيد الغير عضوى	الناشر /١	النسبة المئوية لوزن الناشر ١	الناشر /٢	النسبة المئوية لوزن الناشر ٢	الاس الهيدروجينى PH	D50 بالميكرون	اللزوجة بالسنتيواز	التوتر السطحي بالملى نيوتين / متر
	SiO_2 WO_2									
.٢٧	TiO_2	٣٠	DEAOH	٤,٦٠	TMAOH	٠,٥٨	١٠,٢	٠,١١	٥٣,٠	٤٥
.٢٨	TiO_2 SiO_2 WO_3	٣٠	DEAOH	٢,٣٥	TMAOH	١,٨٣	١١,٨	٠,١١	٤,٠	٣٦

ولتقييم ومقارنة أحجام الجزئيات particle sizes الخاصة بذلك الطور السائل sol مع تلك الخاصة بالـ B٣٠٠-٥S فإنه تم استخدام كلا من المجهر الالكترونى النافذ Transmission Electron Microscopy والطرد المركزى بقرص أشعة x-ray disc centrifuge analysis. وفيما يخص الطريقة الاخيرة فإن الأطوار السائلة sols تم تخفيضها إلى ٣-٤٪ وزناً من الـ TiO_2 وتم التشغيل عند ٩٠٠٠ لفه فى الدقيقة ولمدة ٤٥ دقيقة وذلك على آلة XOC١B- الخاصة بشركة Brookhaven للأدوات. وتتضح نتائج التحليل analysis الخاص بالطرد المركزي بقرص أشعة X فى الجدول (٥) والتى تم حسابها على أساس عدد الجزئيات وكذلك فإن نتائج تحليل المجهر الالكترونى الكاسح تتضح فى الشكل رقم ٣.

الجـدول رقم (٥)

الأطوال السائلة sols المختلفة التي تم تحضيرها عن طريق طحن البيئة

	S5- 300 B	E 23
D10 ، نانومتر	٣٢	١٨

	S5- 300 B	E 23
D16 ، نانومتر	٣٤	٢٠
D50 ، نانومتر	٤٠	٢٨
D84 ، نانومتر	٤٩	٤٠
D90 ، نانومتر	٥٣	٤٦
المدى (D90- D10)/ D50	٠,٥١	٠,٩٧

كذلك فان مقاييس الـ XDC توضح أن تلك التركيبة المخترعة والتى تم تحضيرها بعملية الطحن تكون ذات حجم منخفض لجزئيات البيئة lower median particle size وذلك على الرغم من أن توزيع حجم الجزئيات particles size يكون أعرض من ذلك الخاص بالـ S٥-٣٠٠ B. كذلك فإن الصورة الخاصة بالمجهر الالكترونى النافذ Transmission Electron Microscopy الشكل رقم ٣) تشير أن العينة المطحونة تتكون ايضا من بللورات يبلغ حجمها حوالى ٥ نانومتر. وعلى أية حال فإن درجة التكتل قد انخفضت بشدة مقارنة بالـ S٥ -B٣٠٠ (الشكل رقم ٢) ولذلك فانه يوجد العديد من الجزئيات الصغيرة small particles من تلك العينة المطحونة (الشكل رقم ٣). كذلك فان مستويات التكتل او التجمع فى الـ E٢٣ (الشكل رقم ٣) تتراوح مابين ما يقرب من الصفر مع مقدار كافى من العينة المكنة من البللورات crystallites الحرة free (الغير متكتلة non-agglomerated) وحتى جزء صغير من التكتل القياسى وذلك مع مماثلة التجمع / التكتل البلوري crystallite aggregation لذلك الخاص بالعينة القياسية.

الأمثلة أرقام (٢٥- ٢٦- ٢٨):-

التحويرات السطحية surface modification للتيتانيا أثناء التحضير ٨٠١:-

فيما يتعلق بالتطبيقات الحفزية catalytic applications الخاصة بالتيتانيا titania يفضل تقليل حجم الجزئ particle size وتكبير مساحة السطح لمدعم التيتانيا وكذلك يفضل الحفاظ على التيتانيا titania في صورة بللورة اكسيد التيتانيوم titania المعدنية وعلاوة على ذلك فإنه يفضل

أن يتم دمج محورات ومثبتات مختلفة وذلك لتعزيز النشاط الحفـزى enhance catalytic activity. وعلى سبيل المثال فإن المحفزات catalyst التي تعتمد على التيتانيا titania والتي تكون متوفرة تجارياً والخاصة بتطبيقات الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction تحتوى على الفاناديا المضافة (الاكسيد النشط حفزياً catalytically active oxide) وكذلك التنجستا tungsta واختياريا يمكن أن تحتوى على السيليكا silica. وتعتبر التنجستا tungsta محور/ مشجع حيث تعمل على جعل النشاط الحفزى catalytic activity للفاناديا vanadia معتدلاً – فعلى سبيل المثال فإنها تعمل على تثبيط ميل الفاناديا لأكسدة ثانى أكسيد الكبريت surface improve thermal stability catalyst.

كذلك فإنه من الأمور الاختيارية أن تتواجد السيليكا silica على السطح لتعمل على تحسين الثبات الحرارى للمحفز low viscosity silica-surface. هذا وفيما يخص الأطوار السائلة sols القلوية alkaline منخفضة اللزوجة viscosity المعاملة سطحياً بالسيليكا silica والخاصة بالاختراع الحالى فإنه قد تم تحضيرها بواسطة طحن البيئة فى وجود الصورة السائلة من السيليكا silica مشتملة على رباعى ميثيل أمونيوم سيليكات tetramethylammonium silicate و/ أو التنجستا tungsta كما هو موضح فى الجدول رقم (٤).

كذا فإنه فيما يخص المثال ٢٦ فإنه قد تم تحضير الطور السائل ٢٦sol E مع التركيبة على أساس الاكسيد الغير عضوى inorganic oxide basis المحتوية على ٩٠٪ من TiO_2 و ٤٪ من SiO_2 و ٦٪ من WO_3 وذلك بالطريقة التاليه : تم تحضير تركيبة الملاط اولا بمزج ٤٠ جرام من أحادي ايثانول أمين (monoethanolamine٨٥٪ MEAOH) و ٢٣٣ جرام من رباعى ميثيل أمونيوم سيليكات (tetramethylammonium silicate٩٪ من الـ SiO_2) و ٣٦ جرام من باراتنجستات الأمونيوم ammonium paratungstate WO_3 ٨٨,٣٪ APT , و ٨٦٤ جرام من الماء. وتم إضافة ٥٦٩ جرام من خامة اكسيد التيتانيوم المعدنى للتيتانيا anatase titania بنسبة فقد تبلغ ١٧٪ عند احتراق – وأقل من ٠,٨٪ وزناً من ثالث اكسيد الكربريت – إلى المحلول السابق مع

المزج الجيد good mixing. ويحتوى هذا المخلوط mixture على ٣٠٪ وزناً من الاكاسيد الغير عضوية الكلية inorganic oxides. وتم طحن ذلك باستخدام طاحونة Netzsch Labstar ٠,٥L ومع مقدار يتراوح ما بين ٠,٢ – ٠,٣ من البيئة YTZ. تم إعادة تدوير الملاط خلال غرفة الطحن بمعدل تدفق يبلغ ٠,٥٦ لتر/ دقيقة ولمدة كلية بلغت ٣٠ دقيقة. كذلك فإن الأطوار السائلة sols الخاصة بالأمثلة ٢٥- ٢٨ ,٢٨ ٢٥E قد تم تحضيرها بنفس الطريقة ولكن مع اختلاف التركيبات النهائية final compositions. كذا فإنه يتضح من خلال بيانات الجدول ٤ أن الأطوار السائلة المنتجة sols produced بالتركيبات لسابقة وعن طريق عملية طحن البيئة يكون حجم جزئياتها particle size صغيراً ولذلك تتميز بانخفاض لزوجتها low viscosity وتوترها السطحى low surface tension. وتعتبر هذه الأطوار السائلة sols مفيدة فيما تم توضيحه هنا مثل التطبيقات مثل الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction.

المثال رقم (٢٩):

تم توجيه المثال رقم ٢٩ نحو الفوائد الحفزية التى تم تحقيقها بدمج محورات السيليكا silica والتنجستا tungsta أثناء إنتاج ذلك الطور السائل sol. كذا فقد تم عقد مقارنة ما بين مادة الـ ٢TiO – SiO ٢–WO ٣- ونفس التركيبة الخاصة بالمثال ٢٦ (٢SiO ٤٪ و ٢TiO ٩٠٪ و ٦٪ ٣WO) حيث اضيف فى هذه الحالة الـ ٢SiO ,٣ WO فقط فى صورة سيليكا غروية incorporating silica – وذلك بعد تحضير الطور السائل sol لـ ٢TiO. ومن ثم فإنه لـ ١٠٠ جرام من الطور السائل sol مثلا يضاف ٢,٢٧ جرام من الـ (٣WO ٨٨٪APT) و ٤,٤ جرام من الـ ٣٠LNDOX) AS -٣٠٪ من الـ ٢SiO) مع التقليب وتم تعين هذه المادة كـ ٢٩E.

هذا وقد تم تقييم كلا من ٢٩E , ٢٦- E ,١ E كمدعمات للمحفزات catalyst supports التي تعتمد على الفاناديا vanadia وذلك بالطريقة التاليه : يضاف في كل حالة ٠,٣١ جرام من الفاناديا vanadia إلى مقدار مناسب من الطور السائل sol على سبيل المثال ٥٠ جرام من الطور السائل sol٣٠٪ وزناً وذلك لينتج حمل ثابت من الـ ٥٢٧V ٢٪ وزناً ثم تم تجفيف المخلوط تحت تفريغ

عند ٧٥٠م وباستخدام المبخر الدوار ثم تم إنضاج مواد الفاناديا المحملة vanadia-loaded materials عند درجة حرارة مرتفعة high temperature وفى بيئة تستخدم الحرارة الناتجة عن الماء – هيدرو حرارية 750° – hydrothermal environment لمدة ١٦ ساعة وفى ١٠٪ ماء – وذلك لمحاكاة ذلك الانضاج المتسارع فى الاستخدام الواقعة والخاص على سبيل المثال بمحفزات catalyst الاختزال الحفزى الانتقائي selective catalytic reduction الخاصه بتطبيقات محرك الانبعاث النقال المستخدم للديزل mobile diesel emission ثم تم بعد ذلك تقييم المحفزات catalysts المنضجة وذلك من أجل توفير القدرة على تحويل ال NO إلى الـ ٢N – DENOX باستخدام عينة من ٠,١ جرام من كل عينة لمحفز الفاناديا المحملة vanadia-loaded catalyst sample. تم ترسيب المحفز وتشبيكه بشبكة -٢٠ +/- ٤٠ وتم تحميل المفاعل به وذلك لتعين تحول الـ NO فى وجود النشادر ٣NH . كذلك فقد تم امرار تيار متدفق يحتوى على ٥٪ اكسجين ٢oxygen O و ٥٠٠ جزئ فى المليون من النشادر ٣NH و ٥٠٠ جزء فى المليون NO و ٥٪ من الماء وذلك فوق المحفز وبسرعة فراغ بلغت ٦٥٠ l/g. cat – hr.

كذلك فإن نتائج تحول الـ NO والتى تم تعينها عند ٣ درجات حرارة تتضح فى الجدول رقم (٦).

الجـدول رقم (٦)

نتائج اختبار DENOX لعدد مختلف من المحفزات catalyst

المثال	تحـول الـ NO		
	درجة الحرارة =٢٥٠°م	درجة الحرارة =٣٥٠°م	درجة الحرارة =٤٥٠°م
E26	١٢,٩	٤٢,٩	٤٣,٧
E29	٣,٦	١٢,٦	١٠,٩
E1	٣,٨	١٤,٧	١٣,٠

ويتضح من خلال النتائج أن مادة المحفز catalyst material الخاص بالمثال ٢٦E تكون نشطة أكثر من غيرها من التركيبات المشابهة وكذلك الـ ٢٩E والتى تم تكوينها باضافة الـ ٢SiO , ٣WO او التركيبات المشتقة من الطور السائل sol الخاص بالمثال ١E.

كذلك فانه فى التمثيل المفضل للاختراع الحالي يمكن أن يتم مزج أكثر من نوع واحد من الناشرات dispersants وبالنسب المناسبة للحصول على تلك الأطوار السائلة sols القلوية التي تتميز بانخفاض قدرتها على الوميض والخاصة بالاختراع الحالى. ومن ثم فانه فى بعض التمثيلات يمكن استخدام مقداراً صغيراً من رباعى ميثيل الومنيوم هيدروكسيد tetramethylammonium hydroxide (ذو الثمن الغالى والرائحة النتنه) وذلك فى صورة مخلوط مقدار أكبر من الالكانول أمين مثل ثنائى ايثانول أمين diethanolamine وذلك للحصول على الطور السائل sol الثابت الذي يتميز بارتفاع قيمة الأس الهيدروجينى pH.

وعلى غير المتوقع فانه وجد أن هناك مخاليط mixtures معينة من بعض الناشرات dispersants والتي تم الإفصاح عنها هنا تكون ذات لزوجة وتوتر سطحي surface tension منخفض جداً حتى عند استخدامها فى تحضير الأطوار السائلة للتيتانيا ذات المحتوى المرتفع من المواد الصلبه high solids titania sols والخاصة بالاختراع الحالى.

وفى أحد التمثيلات يمكن الاسترشاد بالـ PKa للأمين فى اختيار الناشرات dispersants المستخدمة في المخلوط mixture والتي يمكن عن طريقها أن تظهر قلوية الأمين basicity amine وكذلك قيمة الأس الهيدروجينى pH للطور السائل. فعلى سبيل المثال فإن الامين amine الذي يعتبر قاعدة ضعيفة نسبياً (حيث أن الـ Pka أقل من ١٠,٥) يمكن استخدامه كمكون ناشر ابتدائي. في حين أن الأمين amine الذى يعتبر قاعدة قوية نسبياً (حيث أن الـ PKa أكبر من ١٠,٥) يمكن استخدامه كمكون ناشر ثانوى secondary dispersant component.

وعلى الرغم من أنه قد تم وصف الاختراع ومميزاته بالتفصيل فإنه يجب أن يفهم أنه يمكن اجراء مختلف التغيرات والتحويرات والتبديلات ولكن بدون الاخلال بجوهر الاختراع وذلك كما تم تعريفه من خلال عناصر الحماية الملحقة. وعلاوة على ذلك فإن هذا الجوهر الخاص بالطلب الحالى لا يميل إلى كونه مقيدا بالتمثيلات الخاصة بالعملية او تركيبات المادة او الوسائل أو الخطوات او الطرق والتى من شأنها أن تحقق نفس النتيجة التى تحققها تلك التمثيلات الموضحة هنا والتى

ربما تستخدم طبقا للاختراع وتبعاً لذلك فإن عناصر الحماية تميل إلى كونها محتواه ضمن جوهر الاختراع فيما يتعلق بالعمليات او التركيبات الخاصة بالمادة أو الوسائل او الطرق او الخطوات. كذلك يذكر أن كل المراجع أو براءات الاختراع او المنشورات التى تم الاستشهاد بها هنا قد تم دمجها كلية بصورة مرجعية.

كذلك فإنه يتم الكشف هنا عن المفاهيم التاليه على الاقل :

المفهوم رقم (١) : الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والذي يحتوى على :-

- مكون صلب يحتوى على ٥٠٪ على الأقل من جزيئات TiO_2 للأناتيز و أقل من ٥٠٪ من الأكاسيد الغير عضوية inorganic oxides ماعدا TiO_2 ؛ و
- مكون مائيsolids component يحتوي على مخلوط من كاشف (جوهر كشاف) قلوي أول first alkaline على الأقل والذي يشتمل على قاعدة ضعيفة ذات قيمة PKa أقل من ١٠,٥ وكذلك كاشف قلوي ثاني second alkaline على الأقل والذي يشتمل على قاعدة قوية ذات قيمة PKa أكبر من ١٠,٥ ؛ و

- حيث أن الطور السائل المائى للتيتانيا aqueous titania sol يكون الأس الهيدروجينى PH له أكبر من ١٠ وكذلك فان حجم جزيئات TiO_2 للأناتيز anatase يكون فعليا أقل من ١ ميكرومتر وكذا فإنهم يتواجدوا في الطور السائل المائي aqueous sol بكسر (جزء) كتلي و/ أو كسر حجمي أكبر من ٠,٢٥.

المفهوم رقم (٢) :

- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول حيث أن تلك الاكاسيد الغير عضوية inorganic oxides تشتمل على الأقل على واحد من الأكاسيد الاضافية من السيليكا additional oxides silica، التنجستا tungsta، الالومينا alumina، السيريا ceria، النحاس copper، الحديد iron، المنجنيز manganese و/ أو الفناديا vanadia.

المفهوم رقم (٣) :

الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول حيث أن مساحة سطح جزيئات الأناتيز للتيتانيا anatase titania particles have surface area تجاوز ٥٠ متر مربع/ جرام و تتضمن أحجام مسامية (ثغور) تجاوز ٠,١ سم٣ / جم.

المفهوم رقم (٤) :

- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول حيث أن الكاشف القلوي alkaline الأول يكون هو الألكانول أمين alkanolamine.

المفهوم رقم (٥) :

- الطور السائل المائى للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول، حيث أن الكاشف القلوى الثاني second alkaline reagent يكون هو الالكيل أمنيوم هيدروكسيد رباعى aquaternaru alkylammonium hydroxde.

المفهوم رقم (٦) :

- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول، تكون لزوجته viscosity أقل من ١٠٠ سنتيبواز.

المفهوم رقم (٧) :

- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول يكون توتره السطحي surface tension أقل من ٧٠ مللى نيوتن/ متر.

المفهوم رقم (٨) :

- الطور السائل المائى للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بالمفهوم الأول تكون نقطة اشتعاله flash point (وميضه) أكبر من ١٠٠ درجة مئوية.

المفهوم رقم (٩) :

طريقة لإنتاج الطور السائل المائي فائق الدقة للتيتانيا producing an ultrafine aqueous titania sol والتي تتضمن :-

- توفير الطور السائل المائى للتيتانيا ultrafine aqueous titania sol والذي يشتمل على :-

- مكون صلب يحتوى على الأقل على ٥٠٪ من جزئيات خامة أكسيد التيتانيوم المعدنية representative anatase particles TiO_2 و أقل من ٥٠٪ من الأكاسيد الغير عضوية inorganic oxides ماعدا الـ TiO_2؛ و
- مكون مائي يحتوى على مخلوط mixture من الكاشف القلوي الأول first alkaline reagent على الأقل والذي يشتمل على قاعدة ضعيفة ذات قيمة PKa أقل من ١٠,٥ وكذلك الكاشف القلوي الثاني second alkaline reagent على الأقل والذي يشتمل على قاعدة قوية ذات قيمة PKa أكبر من ١٠,٥؛ و
- وكذلك حيث أن ذلك الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol يكون الأس الهيدروجينى pH له أكبر من ١٠ وكذلك فإن حجم جزئيات particles خامة أكسيد التيتانيوم المعدنى للأناتيز يكون أقل من ١ ميكرومتر وكذا فإنهم يتواجدوا في الطور السائل المائي aqueous sol عند كسر كتلي mass fraction و/ أو كسر حجمي volume fraction أكبر من ٠,٢٥؛ و
- وكذلك معالجة ذلك الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol وذلك من خلال أوساط طحن والتي بعدها نجد أن جزيئات الـ ٢TiO يكون حجمها أقل من ١ ميكرومتر وبذلك يتم تكوين الطور السائل المائى الفائق الدقة للتيتانيا ultrafine aqueous titania sol.

المفهوم رقم (١٠) :

• الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن تلك الاكاسيد الغير عضوية inorganic oxides تشتمل على الأقل على أحد الاكاسيد الإضافية للسيليكا silica، التنجستا tungsta، الالومينا، السيريا ceria، النحاس copper، الحديد iron، المنجنيز manganese و/ أو الفناديا vanadia.

المفهوم رقم (١١) :

• الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن جزيئات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية (representative anatase particles (TiO_2) للتيتانيا titania تكون مساحة سطحها أكبر من ٥٠ م٢ / جم وكذلك يزيد حجم ثغورها pore volume عن ٠,١ سم٣/ جم.

المفهوم رقم (١٢) :

الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن الكاش quaternary

• alkylammonium hydroxide ف القلوي alkaline الأول يكون هو الالكانول أمين alkanolamine.

المفهوم رقم (١٣) :

• الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن الكاشف القلوي الثاني second alkaline reagent يكون هو الالكيل أمونيوم هيدروكسيد رباعي quaternary alkylammonium hydroxide.

المفهوم رقم (١٤) :

• الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن قيمة الأس الهيدروجيني pH للطور السائل المائى للتيتانيا aqueous titania sol تكون أكبر من ١٠.

المفهوم رقم (١٥) :

• الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن لزوجة viscosity الطور السائل المائي الفائق الدقة للتيتانيا ultrafine aqueous titania sol تكون أقل من ١٠٠ سنتيبواز (cp).

المفهوم رقم (١٦) :

- الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن الطور السائل المائي الفائق الدقة للتيتانيا titania يكون ذا توتر سطحي ultrafine aqueous titania sol surface tension أقل من ٧٠ مللي نيوتن / متر (m.N/m).

المفهوم رقم (١٧) :

- الطريقة الخاصة بالمفهوم (٩) حيث أن نقطة اشتعال flash point ذلك الطور السائل المائي الفائق الدقة للتيتانيا ultrafine aqueous titania sol تكون أكبر من ١٠٠ درجة مئوية.

عناصر الحماية

١ ١- طور سائل مائي للتيتانيا aqueous titania sol يحتوي على:

٢ - مكون صلب component solids له على الأقل على ٥٠٪ بالوزن من جزيئات

٣ خامة أكسيد التيتانيوم المعدنية particles TiO_2 anatase وأقل من ٥٠٪ بالوزن من

٤ اكسيد غير عضوي inorganic oxide واحد على الأقل ماعدا الـ TiO_2؛ و

٥ - مخلوط مائي mixture aqueous به قاعدة ضعيفة ذات قيمة pK_a أقل من أو

٦ تساوي ١٠,٥ و قاعدة قوية ذات قيمة pK_a أكبر من أو تساوي ١٠,٥؛ و

٧ حيث أن ذلك الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous يكون الأس

٨ الهيدروجيني pH له أكبر من أو يساوي ١٠ وكذلك فإن جزيئات خامة أكسيد التيتانيوم

٩ المعدني للأناتيز particles TiO2 anatase (i) تضم أحجام أقل من ١ ميكرومتر و (ii)

١٠ وهي توجد في الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous عند كسر كتلي و/

١١ أو كسر حجمي volume fraction أكبر من ٠,٢٥.

١ ٢- الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous في عنصر الحماية رقم١ حيث

٢ يتم اختيار أكسيد غير عضوي oxide inorganic واحد على الأقل غير TiO2 من

٣ المجموعة المؤلفة من السيليكا silica، التنجستا tungsta، الألومنيا alumina، السيريا

٤ ceria، النحاس copper، الحديد iron، المنجنيز manganese، الفناديا vanadia،

٥ وتوليفات منها combinations thereof.

١ ٣- الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous في عنصر الحماية رقم ١،

٢ حيث أن مساحة سطح جزيئات خامة اكسيد التيتانيوم المعدنية للتيتانيا titania anatase

particles surface area تزيد عن ٥٠م^{٢}/ جم وحجم الثغور pore volume يزيد عن ٠,١٠ سم^{٣}/جم .

٤- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ١ حيث أن القاعدة الضعيفة weak base هي الالكانول أمين alkanolamine.

٥- محلول التيتانيا titania sol والخاص في عنصر الحماية رقم ١ حيث أن القاعدة القوية strong base هي الكيل امونيوم هيدروكسيد رباعي quaternary alkylammonium hydroxide.

٦- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol، مشتملاً على :

- مكون صلب component solids يحتوي على ٥٠٪ على الأقل من الوزن من جزيئات TiO_2 للأناتيز particles TiO2 anatase وأقل من ٥٠٪ من الوزن من أكسيد غير عضوي oxide inorganic واحد على الأقل مختار من المجموعة المكونة من أكاسيد السيليكا silica oxides، التنجستا tungsta، الألومينا، السيريا ceria، النحاس copper، الحديد iron، المنجنيز manganese، الفناديا vanadia، و توافقات منها؛ و

مخلوط مائي mixture aqueous به قاعدة ضعيفة ذات قيمةpKa أقل من ١٠,٥، و قاعدة قوية ذات قيمة pKa أكبر من ١٠,٥ ؛ و

حيث أن الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol يتضمن درجة أس هيدروجيني pH أكبر من أو تساوي ١٠ و لزوجة viscosity أقل من أو تساوي ١٠٠ سنتيبواز ، و جزيئات TiO2 للأناتيز anatase TiO2 particles.

١) تتضمن أحجام أقل أو تساوي من ١ ميكرومتر، و

٢) تتواجد في الطور السائل المائي aqueous sol بكسر كتلي mass fraction و/أو كسر حجمي volume fraction أكبر من ٠,٢٥.

٧- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ٦ حيث أن مساحة سطح جزيئات خامة أكسيد التيتانيوم المعدنية للتيتانيا anatase titania particles surface area تزيد عن ٥٠م^{٢}/ جم وكذلك فإن حجم الثغور pore volume يزيد عن ٠,١٠ سم^{٣}/جم .

٨- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ٦ حيث أن القاعدة الضعيفة weak base عبارة عن ألكانول أمين alkanolamine.

٩- الطور السائل المائي للتيتانيا titania sol في عنصر الحماية رقم ٦ حيث أن القاعدة القوية strong base هي عبارة عن ألكيل أمونيوم هيدروكسيد رباعى quaternary alkylammonium hydroxide.

١٠- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ٦ يكون توتره السطحي surface tension أقل من أو يساوي ٧٠ مللى نيوتين / متر.

١١- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ٦ تكون درجة الاشتعال له أكبر من أو تساوي ١٠٠ درجة مئوية.

١٢- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol، مشتملاً على :

- مكون صلب component solids يحتوي على ٥٠٪ على الأقل من الوزن من جزيئات TiO_2 للأناتيز particles TiO2 anatase وأقل من أو يساوي ٥٠٪ من الوزن من أكسيد غير عضوي inorganic oxide واحد على الأقل ما عدا TiO_2 ؛ و

- مخلوط مائي mixture aqueous به قاعدة ألكانول أمين base alkanolamine ذات قيمة pK_a أقل من أو تساوي ١٠,٥، و قاعدة من هيدروكسيد أمونيوم ألكيل رباعي base hydroxide alkylammonium quaternary ذات قيمة pK_a أكبر من أو تساوي ١٠,٥ ؛ و

حيث أن الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous يتضمن درجة أس هيدروجيني pH أكبر من أو يساوي ١٠و جزيئات TiO_2 للأناتيز TiO2 anatase particles.

١) تتضمن أحجام أقل من أو تساوي ١ ميكرومتر، و

٢) تتواجد في الطور السائل المائي sol aqueous بكسر كتلي mass fraction و/أو كسر حجمي volume fraction أكبر من ٠,٢٥.

١٣- الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous في عنصر الحماية رقم ١٢، حيث يختار الأكسيد الغير عضوي inorganic oxide الواحد على الأقل من غير TiO_2 من المجموعة المكونة من أكاسيد السيليكا silica oxides، التنجستا tungsta، الألومينا alumina، السيريا ceria، النحاس copper، الحديد iron، المنجنيز manganese، الفناديا vanadia، وتوافقات منها combinations thereof.

١٤- الطور السائل المائي للتيتانيا sol titania aqueous في عنصر الحماية رقم ١٢، حيث أن مساحة سطح جزيئات خامة أكسيد التيتانيوم المعدنية للتيتانيا anatase titania

particles surface area تزيد عن ٥٠م^{٢}/ جم وكذلك فإن حجم الثغور pore volume يزيد عن ٠,١٠ سم^{٣}/جم.

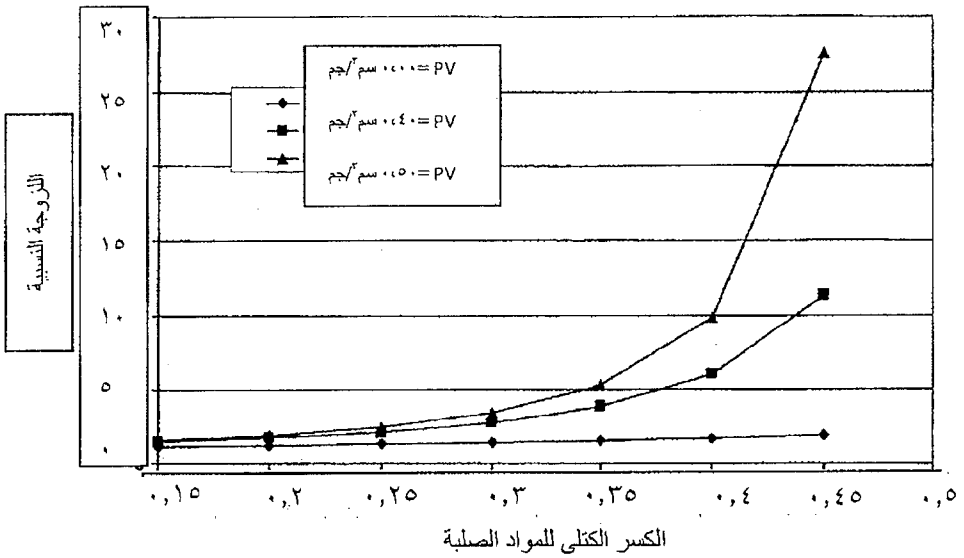
١٥- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ١٢، ويكون لزوجته viscosity أقل من أو تساوي ١٠٠ سنتيبواز.

١٦- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol والخاص بعنصر الحماية رقم ١٢، متضمنا على توتر سطحي surface tension أقل من أو تساوي ٧٠ مللى نيوتين/متر mN/m.

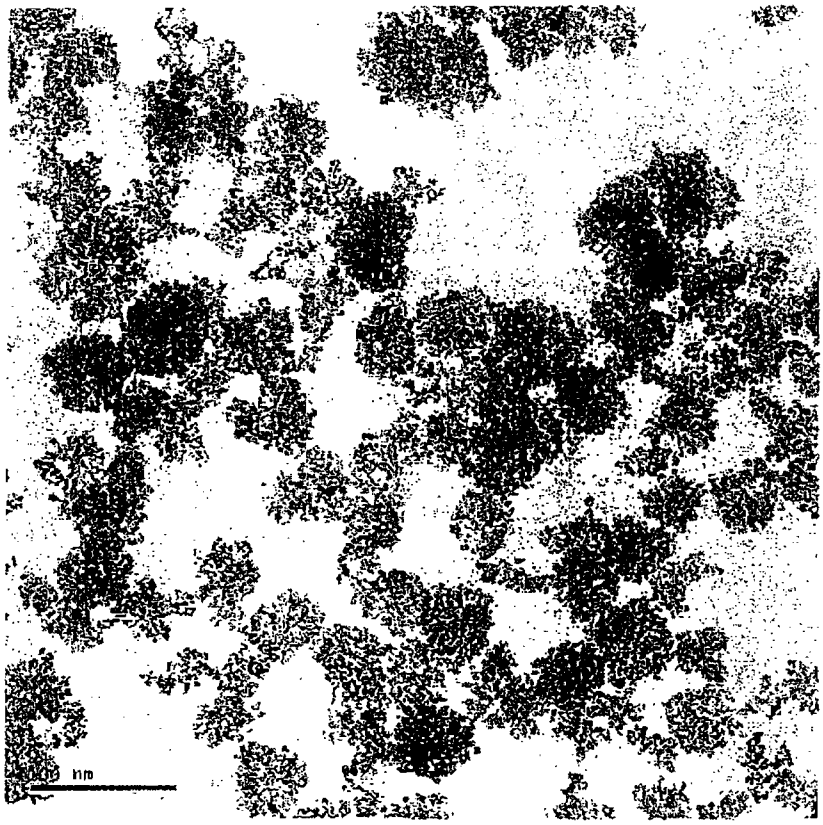
١٧- الطور السائل المائي للتيتانيا aqueous titania sol في عنصر الحماية رقم ١٢ له درجة اشتعال أكبر من ١٠٠ درجة مئوية.

علاقة بين اللزوجة النسبية و الكسر الكتلى للمواد الصلبة

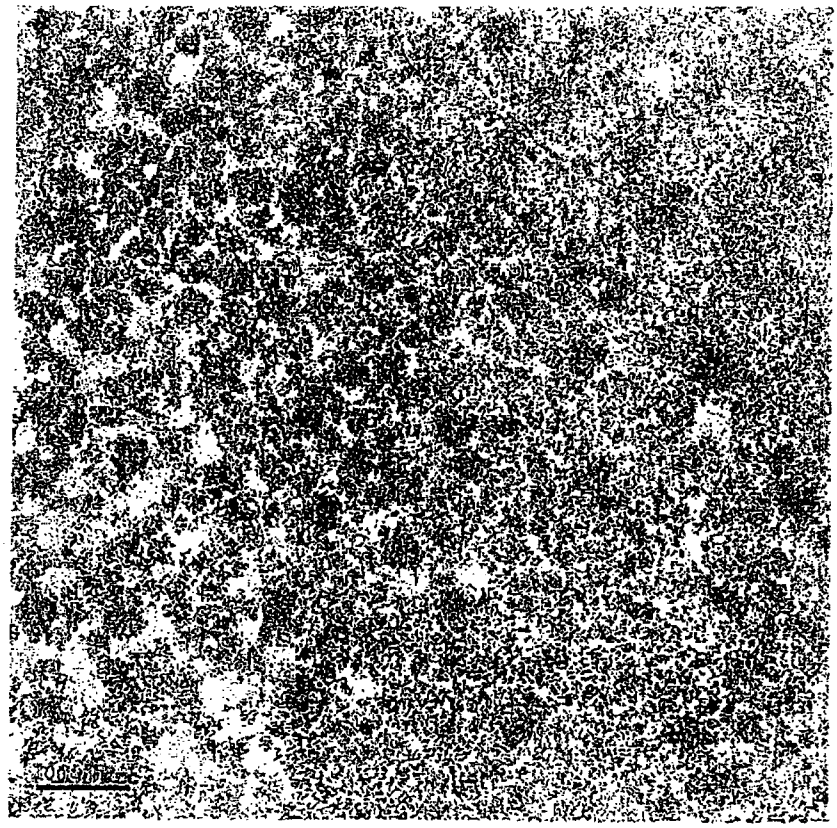
η= ٣،١٣ , Φ_{max} = ٠،٦٣٢



الشكل (١)



الشكل (٢)



الشكل (٣)