



MD 3535 F1 2008.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3535** (13) **F1**
(51) Int. Cl.: *B82B 1/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
C01G 23/07 (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2007 0072 (22) Data depozit: 2007.03.21	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.03.31, BOPI nr. 3/2008
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers**

(57) **Rezumat:**

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a
dioxidului de titan nanodispers, care poate fi utili-
zat în calitate de pigment în materialele de lacuri și
vopsele, precum și în calitate de catalizator în
diverse domenii ale industriei.

Procedeul include tratarea soluției apoase de
20...50% de tetraclorură de titan cu amoniac,
extruziunea soluției complexului obținut printr-un
sistem de microorificii cu intreruperea jetului intr-

5 un agent frigorific lichid cu formarea particulelor
sferice de complex criohidrat cu conținut de titan,
pseudofluidizarea ulterioară a particulelor supra-
răcite și descompunerea hidrolitică, cu formarea
particulelor de dioxid de titan, într-un flux de aer
10 încălzit până la temperatura de 200...500°C.

Totodată, în calitate de agent frigorific lichid se
utilizează azotul lichefiat.

Revendicări: 2

15

MD 3535 F1 2008.03.31

MD 3535 F1 2008.03.31

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care poate fi utilizat în calitate de pigment în materialele de lacuri și vopsele, precum și în calitate de catalizator în diverse domenii ale industriei.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a dioxidului de titan, care include prelucrarea oxidului de titan prin încălzirea acestuia sau descompunerea oxisulfatului de titan în mediu acvatic cu separarea lui în formă de praf [1]. Însă acest proces nu poate fi reglat, ca rezultat formându-se prafuri cu cristale mari, structura cristalină a cărora este foarte diferită, predominând structura rutil, care este insuficient de eficientă în calitate de catalizator pentru adsorbția razelor ultraviolete și formarea radicalilor activi
10 pentru destrucția fotocatalitică a moleculelor organice complexe în mediul acvatic pentru epurarea acestuia.

Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a dioxidului de titan, care include arderea la temperaturi joase a tetraclorurii de titan rafinate [2]. Procesul are loc în prezența catalizatorului la faza de aburi, ceea ce nu asigură, însă, o epurare suficientă și proprietățile necesare produsului finit pentru
15 procesele catalitice, deoarece are loc formarea unui amestec cu diferite structuri ale rețelei cristaline – rutil și anatază, și diferite dimensiuni ale particulelor – de la 5 până la 10 nm, ceea ce este rezultatul imposibilității de reglare a procesului de cristalizare.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea calității dioxidului de titan nanodispers, care se obține datorită reglării gradului de dispersie a particulelor acestuia cu formarea în
20 principal a structurii anatază și a produsului de înaltă calitate pentru majorarea eficacității proceselor fotocatalitice de epurare și denocivizare a apelor naturale și reziduale, ce conțin poluanți organici greu degradabili și substanțe nocive.

Esența invenției constă în aceea că procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers include
25 tratarea soluției apoase de 20...50% de tetraclorură de titan cu amoniac, extruziunea soluției complexului obținut printr-un sistem de microorificii cu întreruperea jetului într-un agent frigorific lichid cu formarea particulelor sferice de criohidrat cu conținut de titan, pseudofluidizarea ulterioară a particulelor suprarăcite și descompunerea hidrolitică, cu formarea particulelor de dioxid de titan, într-un flux de aer încălzit până la temperatura de 200...500°C.

Totodată, în calitate de agent frigorific lichid se utilizează azotul lichefiat.

30 Rezultatul prezentei invenții constă în posibilitatea reglării gradului de dispersie a particulelor și puritatea înaltă a produsului finit, ceea ce asigură majorarea calității dioxidului de titan nanodispers cu formarea structurii cristaline anatază. În condițiile propuse în procesul de înghețare expres a soluției apoase a complexului amoniac clorură de titan (IV) cu compoziție eutectică are loc cristalizarea concomitentă a sării solubile și a gheții, care reprezintă o compoziție mecanică cu formarea
35 particulelor sferice solide de criohidrat al acestei sări. Apoi, în procesul de sublimare a complexului criohidratat cu conținut de titan, realizat în condiții de încălzire la temperatura de 200...500°C și pseudofluidizare a particulelor de criohidrat are loc concomitent descompunerea hidrolitică și oxidarea la temperaturi joase, precum și condensarea cu degajarea cu ajutorul vidului a produselor evaporării. Dioxidul de titan înalt dispers format posedă nanodimensiuni, suprafață specifică înaltă și
40 proprietăți îmbunătățite în calitate de fotocatalizator, care asigură o eficacitate mare în procesele de epurare și denocivizare fotocatalitică a apelor naturale și reziduale, ce conțin poluanți organici greu degradabili și substanțe nocive.

Complexul amoniac clorură de titan (IV) conform formulei $TiCl_4 \cdot nNH_3$ este produsul interacțiunii tetraclorurii de titan cu amoniacul gazos.

45 Sistemul de orificii poate fi executat, de exemplu, dintr-un set de ace de străpungeră de la seringile medicale cu orificiul având mărimea diametrului dată, fixate pe un dispozitiv cu piston pentru extruziunea prin ele a soluției complexului amoniac de clorură de titan (IV) de concentrația dată. Întreruperea jetului poate fi realizată la rotirea orizontală a unui dispozitiv de sârmă, datorită căruia anumite picături de lichid, nimerind în lichidul suprarăcit, de exemplu, în azot lichid, îngheață
50 practic momentan în formă de sfere de același diametru și se lasă la fundul vasului Diuar, acumulându-se acolo. Conținutul complexului de titan în fiecare dintre aceste sfere depinde de concentrația inițială.

55 Apoi, pe măsura acumulării particulelor înghețate, acestea sunt încărcate în soba, încălzită până la 200...500°C și dotată cu un sistem de recirculare a aerului cu filtru de epurare avansată. La admisia aerului înfierbântat are loc pseudofluidizarea încărcăturii, descompunerea hidrolitică a criohidratului complexului amoniac de clorură de titan (IV), sublimarea expresă și procesul de oxidare la temperaturi joase, ca rezultat formându-se particule de dioxid de titan TiO_2 de aceleași dimensiuni, mărimea cărora depinde de concentrația inițială. Limitele concentrației inițiale a $TiCl_4 \cdot nNH_3$ asigură formarea particulelor de TiO_2 în limitele de la 5 până la 20...25 nm, cristalizându-se în special în

MD 3535 F1 2008.03.31

4

formă de anatază, care în comparație cu alte forme de cristalizare (rutil și bruchit), datorită nano-dispersiei și respectiv suprafeței specifice înalte, posedă activitate fotocatalitică înaltă.

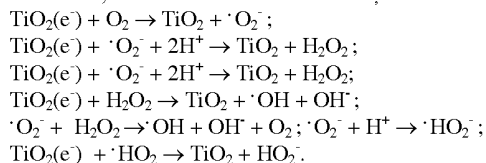
Produsele reacției sub formă de gaze sunt scoase prin sistemul de ventilare, iar filtrul de epurare adâncă nu permite scoaterea particulelor din sobă, acestea fiind apoi descărcate pentru a fi utilizate în procesele de fotocataliză.

Dioxidul de titan cristalizat cu structură anatază se caracterizează prin structură tetragonală, în care fiecare atom de titan are formă de octaedru deformat cu dimensiunile rețelei cristaline $a = 3,73\text{Å}$, $b = 9,37\text{Å}$, $c = 1,95\text{Å}$.

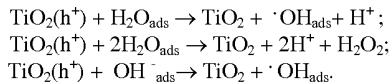
Activitatea fotocatalitică a TiO_2 este descrisă în baza structurii nivelelor electronice ale acestei legături. Orbitalele electronice ale Ti ocupă nivelele $4s^2 3d^2$, iar pentru oxigen (O) $2s^2$ și $2p^4$. În TiO_2 ionii de titan se află sub formă de octaedru deformat și au configurația electronică $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$. Valența zonei în TiO_2 constă în special din stările orbitalelor oxigenului $2p$, hidrolizate cu starea $3d$ a Ti. Când TiO_2 este supus influenței razelor ultraviolete, electronii din zona cu valența (e^-) se excită în zona conductibilă, formând goluri (h^+), adică $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$.

Se cunoaște că din cele trei tipuri de structuri cristaline ale dioxidului de titan (TiO_2) – anatază, rutil și bruchit, numai prima dintre ele posedă activitate fotocatalitică înaltă. Când TiO_2 este supus razelor ultraviolete, electronii de pe straturile superioare (e^-) se excită și, eliberându-se, formează găuri electronice (h^+), astfel are loc formarea perechii electron-gaură electronică conform următoarei reacții: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$.

Astfel, principalele reacții eterogene, ce condiționează formarea de radicali liberi pe particule de TiO_2 la iradierea lor ultravioletă, care includ benzile de conducție electronică (e^-), sunt următoarele:



Reacțiile fotocatalitice de bază ce decurg în zona de valență a găurii (h^+) pe suprafața activată a microparticulelor, sunt următoarele:



Radicalul hidroxil $\cdot\text{OH}$ are o reactivitate foarte înaltă, însă este o particulă cu o durată de viață foarte scurtă. Superoxidul anion $\cdot\text{O}_2^-$ este un radical cu o perioadă de viață un pic mai lungă, are sarcină negativă și, ca și peroxidul de hidrogen (H_2O_2), este un precursor al radicalului hidroxil $\cdot\text{OH}$, asigurând distrucția fotocatalitică a moleculelor organice complexe.

Astfel, se asigură atingerea scopurilor, orientate spre ridicarea calității dioxidului de titan nano-dispers datorită reglării dispersiei particulelor cu formarea în special a structurii cristaline anatază și a purității înalte a produsului finit pentru majorarea eficacității proceselor de epurare și denocivizare fotocatalitică a apelor naturale și reziduale de poluanți organici greu degradabili și substanțe nocive.

Exemplu de realizare a invenției

Soluția de tetraclorură de titan cu concentrația de 20, 30 și 50% se tratează cu amoniac, apoi se extruzionează la o valoare constantă a presiunii cu ajutorul dispozitivului cu piston printr-un sistem de microorificii cu întreruperea jetului în azot lichid, unde are loc înghețarea practic momentană în formă de sfere cu același diametru.

Apoi particulele sferice de soluție înghețate se plasează în soba încălzită până la $200 \dots 500^\circ\text{C}$ fiind asigurată pseudofluidizarea la admisia aerului înfierbântat. În urma proceselor de sublimare, a descompunerii hidrolitice, a evaporării exprese a apei și a procesului de oxidare la temperaturi joase se formează particulele de dioxid de titan de culoare albă.

Dimensiunile și tipul structurii cristaline a particulelor formate de dioxid de titan au fost apreciate în baza datelor obținute la scanarea la microscopul electronic, iar activitatea fotocatalitică a fost determinată la instalația de laborator cu lămpi ultraviolete conform timpului de decolorare a soluției de colorant sintetic de 0,1% la introducerea în ea a particulelor sintetizate de dioxid de titan în cantitate de $0,1 \text{ g/dm}^3$ de soluție. Concomitent în condiții asemănătoare au fost evaluați acești parametri utilizând dioxidul de titan procurat.

MD 3535 F1 2008.03.31

5

Datele sunt prezentate in tabel.

Concentrația inițială a soluției de $TiCl_4 \cdot nNH_3$	Temperatura sobei, °C	Dimensiunea medie a particulei de TiO_2 , nm	Timpul de decolorare a colorantului, min
5	20	7 ± 2	6
	500	6 ± 1	6
25	200	10 ± 2	7
	500	8 ± 1	7
50	200	10 ± 3	8
	500	10 ± 2	8
Conform condițiilor celei mai apropiate soluții		70 ± 30	15

5 Din datele obținute rezultă că dimensiunile particulelor de dioxid de titan obținute sunt de 6...10 nm, aproximativ cu un ordin mai mici decât cele obținute conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Activitatea fotocatalitică a lor, evaluată după eficacitatea decolorării la acțiunea radiației ultra-violete a colorantului sintetic, care este o substanță organică greu degradabilă, depășește aproape de 10 două ori activitatea produsului cunoscut. Aceasta mărturisește despre faptul că majorarea calității dioxidului de titan nanodispers datorită reglării dispersiei particulelor cu formarea în special a structurii cristaline anatază și a purității înalte a produsului finit asigură majorarea eficacității proceselor de 15 epurare și denocivizare fotocatalitică a apelor naturale și reziduale de poluanți organici greu degradabili și substanțe nocive.

(57) Revendicări:

20 1. Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care include tratarea soluției apoase de 20...50% de tetraclorură de titan cu amoniac, extruziunea soluției complexului obținut printr-un sistem de microorificii cu intreruperea jetului într-un agent frigorific lichid cu formarea particulelor sferice de complex criohidrat cu conținut de titan, pseudofluidizarea ulterioară a particulelor supra-răcite și descompunerea hidrolitică, cu formarea particulelor de dioxid de titan, într-un flux de aer încălzit până la temperatura de 200...500°C.

25 2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că in calitate de agent frigorific lichid se utilizează azotul lichefiat.

(56) Referințe bibliografice:

1. Реми Г. Курс неорганической химии. Москва, Мир, 1974, с. 72-73
2. "Диоксид титана", Ежедельник "Снабженец", 2006, găsit la 2007.06.26, <http://www.snab.ru/stati/49.5.html>

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0072		
(22) Data depozit: 2007.03.21		
(51) : Int.Cl: <i>B82B 1/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C01G 23/047</i> (2006.01) <i>C01G 23/053</i> (2006.01) <i>C01G 23/07</i> (2006.01) <i>C01G 23/08</i> (2006.01)		
Alți indici de clasificare:		
Titlul : Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici : Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers		
Способ получения нанодисперсного диоксида титана		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
MD 1994-2007		
EA 1995-2007		
SU 1970-1991, inclusiv și colecția „nepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Реми Г. Курс неорганической химии. Москва, Мир, 1974, с. 72-73	1,2
A	2. "Диоксид титана", Еженедельник "Снабженец", 2006, găsit la 2007.06.26, http://www.snab.ru/statii/49.5.html	1,2
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2008.01.23
Examinatorul		EGOROVA Tamara