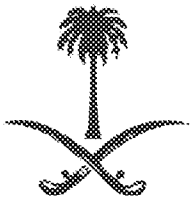


بسم الله الرحمن الرحيم

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

هونتسمان بي آند ايه يو كيه ليمتد

HUNTSMAN P&A UK LIMITED

براءة اختراع رقم ٦٥٤٤

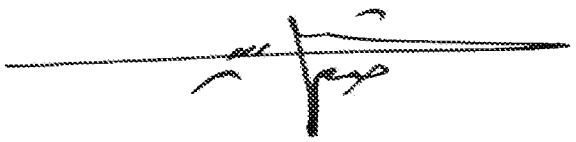
بتاريخ ١٤٤٠/١١/١٥هـ الموافق ٢٠١٩/٠٧/١٨ م

عن الاختراع المسمى/ جسيمات تيتانيا وعملية لإنتاجها

Titania Particles and a Process for their Production

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي



م. صقر بن ناصر الفطيماني

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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

[11] **رقم البراءة:** ٦٥٤٤
[45] **تاريخ المنح:** ١٤٤٠/١١/١٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١٩/٠٧/١٨ م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** كارل لوري، جون لالاندي ادواردس، دارين جيه. واتيرز، جون روب

[73] **مالك البراءة :** هونتسمان بي آند ايه يو كيه ليمتد
عنوانه: تي اس٢٢ ٥اف دي، دورهام، تي اس٢٢ ٥اف دي، تيتانيوم هاوس هانزارد درايف واينايارد بارك ستوكتون -اون -تيس، المملكة المتحدة
جنسيته: بريطانية

[74] **الوكيل:** مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

[21] **رقم الطلب:** ٥١٦٣٧٠٧٨٢

[22] **تاريخ دخول المرحلة الوطنية:** ١٤٣٧/٠٦/١١ هـ
الموافق : ٢٠١٦/٠٣/٢٠ م
تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٢ م

[86] **رقم الطلب الدولي:** PCT/GB2014/052878

[87] **رقم النشر الدولي:** WO/2015/040426
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٥/٠٣/٢٦ م

[30] **بيانات الأسبقية:**

GB	١٣١٦٨٧٤,٥	٢٠١٣/٠٩/٢٣م
GB	١٤١٥١٧٥,٧	٢٠١٤/٠٨/٢٧م

[51] **التصنيف الدولي** (IPC[8]) :
B01J 021/006, C01G 023/047, C01G 023/053, C01G 023/008

[56] **المراجع:**

EP	١٦٥٧٢١٩	٢٠٠٦/٠٥/١٧ م
WO	٢٠٠٩٠٢٩٨٥٦	٢٠٠٩/٠٣/٠٥ م
WO	٢٠١١٠٣٣٢٨٦	٢٠١١/٠٣/٢٤ م

R. LEE PENN, JILLIAN F. BANFIELD, "Morphology Development and crystal growth In Nanocrystalline Aggregates Under Hydrothermal Conditions: Insights From Titania", GEOCHIMICA AND COSMOCHIMICA ACTA, (19990118), vol. 63, no. 10, pages 1549 - 1557

اسم الفاحص: بدرية بنت محمد العمري

[54] **اسم الاختراع:** جسيمات تيتانيا وعملية لإنتاجها
Titania Particles and a Process for their Production

[57] **الملخص:** يتعلق الاختراع الحالي بعملية لإنتاج جسيمات تيتانيا titania particles بالتشكيل المرغوب. تشتمل العملية على توفير صل تيتانيا titania sol ثم تجفيف الصل لتوفير جسيمات التيتانيا المجففة dried titania particles. تتميز العملية بالتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق تطبيق واحد أو أكثر من المعايير التالية: (أ) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide يتم الحصول عليه باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات sulphate، حيث يتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب؛ (ب) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide ، ويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا؛ (ج) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم ويتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا؛ (د) يتم تجفيف صل التيتانيا باستخدام الحرارة ويتم التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف.

عدد عناصر الحماية (١١)، عدد الأشكال (٧)

جسيمات تيتانيا وعملية لإنتاجها

Titania Particles and a Process for their Production

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بصفة عامة بجسيمات التيتانيا وعمليات لإنتاجها واستخدامها. ثاني أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide TiO2 او التيتانيا titania ، معروف جيدًا ويتميز بمجموعة متنوعة من الاستخدامات، الستي تشتمل على مستحضرات التجميل ومنتجات العناية الشخصية، والمواد البلاستيكية، وطلاءات الأسطح، والأسطح ذاتية التنظيف، الأجهزة الطبية وإعطاء الدواء، مثل مادة حاملة حفزية catalytic carrier material وفي تطبيقات الفلطائية الضوئية.

توجد عمليتين رئيسيتين لتصنيع ثاني أكسيد التياتنيوم الخام : عملية الكبريتات sulfate وعملية الكلوريد chloride. تقوم عملية الكبريتات على هضم خبث الإلمينيت ilmenite أو التيتانيا titania في حمض كبريتيك sulfuric acid مركز. بعد إزالة الحديد في صورة كبريتات الحديد iron sulfate ، يتم تسخين المحلول وتخفيفه بالماء. يتحلل التيتانيوم titanium hydrolyzes بالماء مكونًا مترسب من أوكسي كبريتات التيتانيوم titanium oxysulfate الذي يتم معالجته أيضًا لإنتاج صبغة TiO2.

تعتمد عملية الكلوريد على تفاعل الكربون والكلور من التيتانيوم carbochlorination of titanium الذي يحتوي على منتجات وسيطة أو خام لتكوين TiCl4، يتبعه أكسدة طور الغاز gas phase oxidation لـ TiCl4. يمكن تكتل ثاني أكسيد التيتانيوم و/أو ترسبه من الملاط المحتوي على ثاني أكسيد التيتانيوم من خلال ضبط الرقم الهيدروجيني pH للملاط. يمكن أن تشتمل عملية الإنهاء لثاني أكسيد التيتانيوم، كما يتم الحصول عليه بأي طريقة معروفة، على واحد أو أكثر من: التجفيف والتفريز والترشيح والغسيل والتعبئة.

تتطلب الكثير من التطبيقات أن تشتمل التيتانيا على مساحة سطح محددة كبيرة ،على سبيل المثال، أكبر من ٢٠٠ م٢/جم ، لزيادة الفعالية. على وجه التحديد، هذا يرجع لحقيقة أن مساحات

السطح الأكبر هذه تؤدي إلى نسب كبيرة من تلامس المواد الصلبة إلى الغاز أو نسب كبيرة من تلامس المواد الصلبة إلى السائل. يمكن تحقيق مساحات السطح المحددة الكبيرة المذكورة باستخدام جسيمات نانوية من التيتانيا، أي الجسيمات ذات القطر الأقل من ١٠٠ نانومتر، وهذا هو الأسلوب العادي الحالي.

لكن، استخدام المواد النانوية قد جذب الدعاية والاهتمام من بعض المناطق. بصفة عامة، كان هناك نقاش كبير نشأ بصدد آثار الصحة والسلامة البيئية للمواد النانوية.

يمكن أن يكون هناك أيضًا تطبيقات حيث يمكن أن يكون التحكم في مساحة السطح/المسامية التي يجب أن تقع ضمن مدى معين أمرًا مرغوبًا فيه؛ فأكبر مساحة سطح محددة ممكنة ليست دائمًا هي الأمر المطلوب.

توجد أيضًا رغبة لمادة التيتانيا التي يكون لها شكل جسيم مناسب للاستخدام النهائي المرغوب للمادة. بناءً على الاستخدام المنشود، يمكن أن تكون الأشكال المختلفة للجسيمات مناسبة أكثر.

لذلك، تم التحديد من قبل المخترعون أن هناك حاجة واضحة لطرق تسمح بالتحكم في التشكيل، أي الشكل والبنية عند تصنيع جسيمات التيتانيا. يمكن أن يتعلق التشكيل على وجه التحديد بالحجم المسامي في جسيمات التيتانيا الذي يؤثر بدوره على مساحة السطح المحددة للجسيمات و/او شكل جسيمات التيتانيا ، على سبيل المثال، من حيث ما إذا كانت الجسيمات كروية الشكل أو توجد بشكل بديل مثل حلقي ، أي شكل من نوع أنبوبة حلقية ، وما إذا كانت الجسيمات "متنفشة" أو تشتمل على سطح أملس .

في هذا الصدد، يكون أمرًا مرغوبًا فيه بشكل محدد التحكم في المسامية، وبالتالي مساحة السطح المحددة عند تصنيع جسيمات التيتانيا و/أو التحكم في شكل الجسيم عند تصنيع جسيمات التيتانيا، بحيث يمكن تحضير الجسيمات التي يكون لها مسامية مناسبة و/أو شكل مناسب للتطبيق المرغوبة.

<u>الوصف العام للاختراع</u>

يوفر الاختراع الحالي، في جانب أول، عملية لإنتاج جسيمات التيتانيا بالتشكيل المرغوب، تشتمل العملية على:

توفير صل تيتانيا titania sol ؛

ثم تجفيف الصل لتوفير لتوفير جسيمات تيتانيا مجففة؛

٥ تتميز العملية بأنه يتم التحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق تطبيق واحد أو أكثر من المعايير التالية:

(أ) يتم إنتاج صل التيتانيا titania sol من ملاط slurry يحتوي على TiO2 يتم الحصول عليه باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات sulphate، ويتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب؛

١٠ (ب) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2 ويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني pH للملاط للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا؛

(ج) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2 ويتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا؛

(د) يتم تجفيف صل التيتانيا باستخدام الحرارة ويتم التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة ١٥ التجفيف drying.

في هذا الصدد، يشير التشكيل إلى شكل وبنية جسيمات التيتانيا. يشتمل التشكيل، لكن دون حصر، على حجم المسام في جسيمات التيتانيا الذي بدوره يؤثر على مساحة السطح المحددة للجسيمات، وشكل جسيمات التيتانيا.

يوفر الاختراع، في هذا الجانب، عملية لإنتاج جسيمات التيتانيا بالتشكيل المرغوب، حيث تشتمل ٢٠ العملية على:

توفير صل تيتانيا؛

ثم تجفيف الصل لتوفير لتوفير جسيمات تيتانيا مجففة؛

تتميز العملية بما يلي:

(أ) يتم التحكم في الحجم المسامي لجسيمات التيتانيا المجففة عن طريق تطبيق واحد أو أكثر من المعايير التالية:

(أ-i) يتم إنتاج صل التيتانيا من الملاط المحتوي على TiO2 الذي يتم الحصول عليه باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات، ويتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب؛

(أ-ii) يتم إنتاج صل التيتانيا من الملاط المحتوي على TiO2 ويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا؛

(أ-iii) يتم إنتاج صل التيتانيا من الملاط المحتوي على TiO2 ويتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا؛

و/أو (ب) يتم التحكم في شكل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق تطبيق واحد أو أكثر من المعايير التالية:

(ب-i) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2 ويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا،

(ب-ii) يتم تجفيف صل التيتانيا باستخدام الحرارة ويتم التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف.

يوفر الاختراع أيضًا، في جانب ثاني، استخدام التنوي المتحكم فيه أثناء تحضير صل التيتانيا بواسطة خطوة ترسيب في عملية كبريتات، قبل أن يتم تجفيف الصل المذكور، حيث يتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب وذلك للتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. بشكل مفضل، يتم التحكم في الترسيب للتحكم في الحجم المسامي ومساحة السطح المحددة لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة.

يوفر الاختراع أيضًا، في جانب ثالث، استخدام التكتل المتحكم فيه أثناء تحضير صل التيتانيا من ملاط يحتوي على تيتانيا، قبل أن يتم تجفيف الصل المذكور، حيث يتم التحكم في المدى الذي

يتكتل عنده الصل عن طريق ضبط الرقم الهيدروجيني للملاط، وذلك للتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. بشكل مفضل، يتم التحكم في التكتل وذلك للتحكم في الحجم المسامي و/أو مساحة السطح المحددة و/أو شكل الجسيم لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح أقرب للنقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، لذلك توجد درجة أكبر للتكتل، أو يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح أبعد من النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، لذلك توجد درجة أقل من التكتل.

يوفر الاختراع أيضًا، في جانب رابع، استخدام التكتل المتحكم فيه أثناء أو بعد تكوين صل التيتانيا، قبل أن يتم تجفيف الصل المذكور، حيث يتم التحكم في المدى الذي يتكتل عنده الصل عن طريق ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، وذلك للتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. بشكل مفضل، يتم التحكم في التكتل وذلك للتحكم في الحجم المسامي و/أو مساحة السطح المحددة لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. يمكن ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح أقرب للرقم الهيدروجيني للملاط/الصل، لذلك توجد درجة أكبر للتكتل، أو يمكن ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح أبعد من الرقم الهيدروجيني للملاط/الصل، لذلك توجد درجة أقل من التكتل.

يوفر الاختراع أيضًا، في جانب خامس، استخدام التجفيف المتحكم فيه أثناء تحضير جسيمات التيتانيا المجففة من صل التيتانيا، حيث يتم التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف وذلك للتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. بشكل مفضل، يتم التحكم في درجة الحرارة وذلك للتحكم في شكل الجسيم لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة.

لذلك، يسمح الاختراع بتكوين التيتانيا بالتشكيل المرغوب، على سبيل المثال، من حيث الحجم المسامي المرغوب و/أو شكل الجسيم المرغوب. يمكن تطبيق الاختراع على التيتانيا بمدى من أحجام الجسيم، التي تشتمل على جسيمات نانوية ومتوسطة وكبيرة meso and macro particles.

يمكن استخدامه، على سبيل المثال، لتوفير التيتانيا ذات مساحات سطح محددة كبيرة لكن يمكن استخدامه في التطبيقات حيث توجد رغبة لتجنب الحاجة لاستخدام المواد النانوية nano materials.

في جانب سادس للاختراع، تشتمل عملية لإنتاج التيتانيا على:

توفير صل التيتانيا؛

ثم التجفيف بالرذاذ للصل لتوفير جسيمات التيتانيا المجففة؛

تتميز العملية بأنه يتم التحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق ما يلي:

(i) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2 ويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط ليصبح ٣ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، عن طريق إضافة عامل ببتيد، لخفض مدى تكتل صل التيتانيا؛

أو (ii) يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2 ويتم ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح ٣ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من الرقم الهيدروجيني للملاط، عن طريق إضافة مشتت، لخفض مدى تكتل صل التيتانيا.

تكون هذه العملية مفيدة حيث، عن طريق التحكم في الرقم الهيدروجيني أثناء إدخال ببتيد ليكون بعيدًا عن النقطة متساوية التكهرب التي ستكون عادةً عند ما يتراوح من ٥ إلى ٦ للرقم الهيدروجيني، أو عن طريق ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح بعيدة عن الرقم الهيدروجيني للملاط، سيتم تشتيت الصل بالكامل (لا يتكتل). عقب هذا تؤدي المعالجة بالتجفيف بالرذاذ إلى منتج دقائقي يشتمل على سطح خارجي منحني أملس، الذي يكون صغير الحجم نسبيًا حيث قطر الجسيم يبلغ ٣٠ ميكرومتر أو أقل، والذي يتميز بتكامل عالي، يكون مقاومًا للقوى الخارجية التي تشمل الخلط بالقص العالي. يمكن أن تكون الجسيمات كروية أو حلقية لكن تشتمل على سطح منحني (محدب) خارجي مستمر.

في أحد النماذج، يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني للملاط ليصبح ٣,٥ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر، أو ٤ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر، على سبيل المثال ما يتراوح من ٤ إلى ٦ وحدات رقم هيدروجيني، بعيدًا عن النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، عن طريق إضافة عامل ببتيد، وذلك لخفض مدى تكتل صل التيتانيا. يتم ضبط الرقم الهيدروجيني للملاط بإضافة أي عامل ببتيد

مناسب (يتم ذكر أمثلة له أدناه). أحد عوامل الببتيد المناسبة هو حمض أحادي البروتون، مثل حمض الهيدروكلوريك، الذي سيخفِّض الرقم الهيدروجيني ويبعده عن النقطة متساوية التكهرب.

في أحد النماذج، يتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا لتساوي ٣,٥ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر، أو ٤ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر، على سبيل المثال ما يتراوح من ٤ إلى ٦ وحدات رقم هيدروجيني، بعيدًا عن الرقم الهيدروجيني للملاط، عن طريق إضافة مشتت، وذلك لخفض مدى تكتل صل التيتانيا. يتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا عن طريق إضافة أي مشتت مناسب (يتم ذكر أمثلة له أدناه). أحد المشتتات المناسبة هو حمض ألفا- هيدروكسي الكربوكسيل α-hydroxy carboxylic acid ، مثل حمض الستريك citric acid.

في أحد النماذج، تشتمل العملية على:

توفير صل التيتانيا؛

ثم التجفيف بالرذاذ للصل لتوفير جسيمات التيتانيا المجففة؛

تتميز العملية بأنه يتم التحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق ما يلي:

يتم إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2 ويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط بحيث يقع في مدى يتراوح من ١ إلى ٣، عن طريق إضافة عامل ببتيد peptising agent ، وذلك لخفض مدى تكتل صل التيتانيا.

تكون هذه العملية مفيدة من حيث أن الصل سوف يتشتت بشكل كامل (لا يتكتل) عن طريق التحكم في الرقم الهيدروجيني أثناء إضافة ببتيد ليصبح منخفضًا. عقب هذا تؤدي المعالجة بالتجفيف بالرذاذ إلى منتج دقائقي يشتمل على سطح خارجي منحني أملس، والذي يكون صغير الحجم نسبيًا (قطر الجسيم يبلغ ٣٠ ميكرومتر أو أقل) ويتميز بتكامل عالي، يكون مقاومًا للقوى الخارجية التي تشمل الخلط بالقص العالي. يمكن أن تكون الجسيمات كروية أو حلقية لكن تشتمل على سطح منحني (محدب) خارجي مستمر.

في أحد النماذج المفضلة، يتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط بحيث يقع في مدى يتراوح من ١ إلى ٢، على وجه التحديد من ١ إلى ١,٥، عن طريق إضافة عامل ببتيد، وذلك لخفض/تقليل إلى الحد الأدنى المدى الذي يتكتل عنده صل التيتانيا.

برغم أنه يمكن استخدام أي عامل ببتيد، في أحد النماذج يتم التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط عن طريق إضافة حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid ، أو حمض أحادي البروتون monoprotic acid آخر، كعامل الببتيد.

في العملية وفقًا للجانب السادس، يمكن بعد إضافة المشتت/ إضافة عامل الببتيد، بعد ذلك يمكن تعادل الصل، على سبيل المثال باستخدام مونو أيزو بروبانول أمين monoisopropanolamine – المعروف بـ MIPA). يمكن إزالة الأملاح القابلة للذوبان الزائدة للوصول إلى الموصلية المرغوبة، على سبيل المثال باستخدام الترشيح بالتدفق العرضي، على سبيل المثال يمكن أن يخفِّض الغسيل الموصلية إلى < ٢ ميللي سيمنز/سم.

يمكن التحكم أيضًا في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق درجة حرارة المستخدمة أثناء التحكم في خطوة التجفيف بالرذاذ؛ في هذا النموذج يتم التحكم في درجة حرارة التجفيف بالرذاذ بحيث تقع في مدى يتراوح من ٥٠ إلى ١٥٠ْم، على سبيل المثال من ٧٥ إلى ١٤٠ْم، أو من ١٠٠ إلى ١٢٥ْم. وهذا يساعد أيضًا في إنتاج جسيمات قوية صغيرة، والتي تكون كروية بشكل مفضل.

يمكن أن يشتمل الصل وهو في صورة مجففة بالرذاذ، في أحد النماذج، على محتوى مواد صلبة يتراوح من ١٪ إلى ٣٥٪ وزن/وزن، على سبيل المثال من ٢ إلى ٢٥٪ وزن/وزن أو من ٥ إلى ٢٠٪ وزن/وزن أو من ١٠ إلى ١٨٪ وزن/وزن.

يمكن التحكم أيضًا في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة عن طريق إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO_2 يتم الحصول عليه باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات، حيث يتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب بحيث يقع في مدى يتراوح من ١٠ إلى ١٥٠ نانومتر، على سبيل المثال من ١٥ إلى ١٢٥ نانومتر، أو من ٢٠ إلى ١٠٠ نانومتر.

قد يكون أمرًا مناسبًا التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب بحيث يقع في مدى يتراوح من ٢٠ إلى ٥٠ نانومتر. على سبيل المثال، في أحد النماذج يمكن ضبط حجمها من ٢٠ إلى ٤٥ نانومتر أو من ٢٠ إلى ٤٠ نانومتر أو من ٢٥ إلى ٤٥ نانومتر أو من ٢٥ إلى ٤٠ نانومتر.

في هذا النموذج، يتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب باستخدام ترسيب مكلنبورج Mecklenburg بمستوى تنوي يقع في مدى يتراوح من ٠,١ إلى ١٥٪ بالوزن، على سبيل المثال من ١ إلى ١٥٪ بالوزن، أو من ٥ إلى ١٢٪ بالوزن.

يمكن أن يكون مناسبًا أن يتراوح مستوى التنوي من ٥ إلى ١٠٪ بالوزن، على سبيل المثال من ٥,٥ إلى ٩٪ بالوزن، وبشكل خاص في مدى يتراوح من ٦ إلى ٨٪ بالوزن.

في نموذج آخر، يتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب باستخدام ترسيب بلومنفلد Blumenfeld بنسبة هبوط تتراوح من ٥٠:٥٠ إلى ١:٩٩، على سبيل المثال من ٥٠:٥٠ إلى ٢٠:٨٠ أو من ٥٠:٥٠ إلى ٢٢:٧٨ أو من ٥٠:٥٠ إلى ٢٥:٧٥ (على سبيل المثال من ٤٠:٦٠ إلى ٢٥:٧٥) أو من ٢٠:٨٠ إلى ٢:٩٨ أو من ١٨:٨٢ إلى ٢:٩٨ (على سبيل المثال من ١٥:٨٥ إلى ٢:٩٨).

يمكن أن يكون أمرًا مناسبًا أن تقع نسبة الهبوط في مدى يتراوح من ٥٠:٥٠ إلى ٢٥:٧٥ أو من ٥٠:٥٠ إلى ٣٠:٧٠، على سبيل المثال من ٤٥:٥٥ إلى ٢٥:٧٥، على سبيل المثال من ٤٠:٦٠ إلى ٢٥:٧٥ أو من ٤٥:٥٥ إلى ٣٠:٧٠.

لذلك، يوفر الاختراع أيضًا، في جانب سابع، التيتانيا في صورة جسيمات يمكن الحصول عليها بواسطة العملية وفقًا للجانب السادس للاختراع.

على وجه التحديد، يشتمل كل جسيم من هذه الجسيمات كما يمكن الحصول عليها بواسطة هذه العملية على سطح محدب خارجي مستمر، يكون للجسيمات قطر يبلغ، كما يتم قياسه باستخدام حيود الليزر، ٣٠ ميكرومتر أو أقل، ومساحة سطح محددة BET تبلغ ٥٠ م٢/جم أو أكثر، حيث تكون الجسيمات مسامية.

بشكل مفضل، تكون الجسيمات كروية أو حلقية الشكل.

يكون للجسيمات، بشكل مفضل، قطر يبلغ، كما يتم قياسه باستخدام حيود الليزر، ٢٠ ميكرومتر أو أقل، على سبيل المثال يتراوح من ٢ إلى ٢٠ ميكرومتر.

يكون للجسيمات، بشكل مفضل، مساحة سطح محددة BET تبلغ ٨٠ م٢/جم أو أكثر، على سبيل المثال تتراوح من ٨٠ إلى ٣٢٠ م٢/جم.

تكون الجسيمات وفقًا للجانب السابع مفيدة حيث أنها تتميز بتكامل عالي، وتكون مقاومة للقوى الخارجية، التي تشتمل على الخلط بالقص العالي. يتم الحفاظ على هذا التكامل العالي حتى بعد المعالجة الحرارية (على سبيل المثال، بعد المعالجة الحرارية عند درجة حرارة تبلغ ٥٠٠°م لمدة ٧ أيام)، كما هو موضح في الأمثلة.

لذلك، يكون لهذه الجسيمات الجديدة القدرة على الاحتفاظ بحجمها وشطلها حتى عند تعريضها لمستوى عالي من القوة الخارجية.

يمكن استخدام هذه الجسيمات الجديدة، في جانب ثامن، كمحفز أو مادة حاملة حفزية. يمكن استخدامها على وجه التحديد كمحفز أو مادة حاملة حفزية حيث يتم إنتاج هذا المحفز أو المادة الحاملة الحفزية بواسطة طريقة تتضمن التعريض للقوى الخارجية، على سبيل المثال البثق أو الخلط بالقص العالي.

في هذا الصدد، يمكن خلط التيتانيا المسامية وفقًا للجانب السابع مع مادة رابطة وبثقها لخلق حبيبات تيتانيا ذات مساحة سطح كبيرة للاستخدام كمحفز أو مادة حاملة حفزية. إذا كان يجب استخدام التيتانيا كمادة حاملة، فإنها يمكن أن تكون مادة حاملة لأي مادة حفزية. لكن، يمكن اختيار المادة الحفزية بشكل مناسب من المجموعة التي تتكون من: الروثينيوم ruthenium والروديوم rhodium والبالاديوم palladium والإيريديوم iridium والبلاتين platinum والأوزميوم osmium والحديد iron والكوبلت cobalt والنيكل nickel والنحاس copper والفضة silver والفاناديوم vanadium والتنجستن tungsten والكروم chromium والموليبدينوم molybdenum ، وتوليفات منها.

في أحد النماذج، يمكن تغليف التيتانيا بالسيليكا silica أو ما يشبهها لتوفير استقرار حراري مُحسَّن.

في أحد النماذج، يمكن أن تخضع جسيمات التيتانيا المسامية أو مادة البثق النشكلة منها لعملية تشريب، حيث يتم تشريب معززات المحفز (مثل الموليبدينوم molybdenum ، أو النيكل nickel ، أو الكوبلت cobalt ، أو خليط منها) في مسام التيتانيا المسامية porous titania.

في أحد النماذج، يتم دمج مثبت حراري (مثل ثلاثي أكسيد التنجستن tungsten trioxide من مادة مُنتِجة مثل ميتا تنجستات الأمونيوم ammonium paratungstate أو بارا تنجستات الأمونيوم ammonium paratungstate ، أو أكسيد اللانثانوم lanthanum oxide من مادة مُنتِجة مثل هيكسا هيدرات نترات اللانثانوم lanthanum nitrate hexahydrate ، أو أكسيد السيريوم cerium oxide من مادة مُنتِجة مثل هيكسا هيدرات نترات السيريوم cerium nitrate hexahydrate ، أو السيليكا من مادة مُنتِجة مثل حمض السلسيليك silicic acid). هذا يمكن أن يعمل على تحسين أداء المحفز عن طريق الحفاظ على مساحة سطح BET كبيرة عند درجات الحرارة المرتفعة.

في أحد النماذج المفضلة، يتم استخدام جسيمات التيتانيا وفقًا للجانب السابع (أو مادة بثق مشكلة منها) كمحفز أو مادة حاملة حفزية في تطبيق يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من: تحفيز الانبعاثات؛ وتحفيز التفاعلات الكيميائية الصناعية؛ والتحفيز الضوئي. في أحد النماذج، يتم استخدام الجسيمات (أو مادة بثق مشكلة منها) كمحفز أو مادة حاملة حفزية في تطبيق يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من: اختزال حفزي انتقائي للغازات التي أساسها النيتروجين (بما في ذلك في مرشح جسيمات ديزل مؤتلف/ وحدات الاختزال الانتقائي)؛ وإزالة الكبريت من الغازات في الصناعة النفطية بواسطة عملية كلوز Claus؛ والتنظيف أو التنقية أو التطهير المتعلق بالتحفيز الضوئي.

يكون أمرًا مفيدًا بشكل خاص استخدام الجسيمات في تحفيز الانبعاثات وعلى وجه الخصوص الاختزال الحفزي الانتقائي selective catalytic reduction SCR . توجد عمليتين رئيسيتين للتصنيع يتم استخدامهما فيما يتعلق بالـ SCR: (i) يتم تحضير منتج خزفي مشكل بالبثق extruded ceramic، يتم تصنيعه من مادة حاملة أساسها التيتانيا، الألومينا alumina و/أو الزيوليت zeolites ، مع خلط المحفزات النشطة في المادة الحاملة قبل البثق؛ و (ii) يتم تحضير منتج خزفي أو معدني، الذي يتم غمسه بعد ذلك في ملاط يحتوي على التيتانيا والمحفزات النشطة،

الذي يتم بعد ذلك تجفيفه، هذا يعرف بطبقة تغليف رقيقة . في كلا الحالتين، يكون للمنتج شكل "قرص العسل".

يمكن أن تكون خصائص القوة الجيدة والمتانة مهمة بشكل خاص عند استخدام جسيمات التيتانيا في عملية تصنيع SCR التي تستخدم عمليات التشكيل بالبثق.

لذلك في أحد النماذج، يتم تشكيل الجسيمات الجديدة وفقًا للجانبي السابع بالبثق تحت ضغط عالي، من خلال قوالب التشكيل بالبثق، لإنتاج منتج حفزي مناسب للاستخدام في أنظمة العادم.

يتم خلط واحد أو أكثر من المحفزات النشطة في المادة الحاملة قبل التشكيل بالبثق. يمكن اختيار المحفزات النشطة بشكل مناسب من المجموعة التي تتكون من: الروثينيوم ruthenium والروديوم rhodium والبالاديوم palladium والإيريديوم iridium والبلاتين platinum والأوزميوم osmium والحديد iron والكوبلت cobalt والنيكل nickel والنحاس copper والفضة silver والفاناديوم vanadium والتنجستن tungsten والكروم chromium والموليبدينوم molybdenum ، وتوليفات منها. في مجال محفزات الانبعاثات، هناك ميل لتفضيل البلاتين، البالاديوم، التنجستن و/أو الفاناديوم. في أحد النماذج، يكون المحفز هو البلاتين و/أو الفاناديوم.

يمكن خلط الجسيمات الجديدة وفقًا للجانب السابع مع أي مواد أخرى مرغوبة (على سبيل المثال، مادة حاملة أو مواد حاملة أخرى، أو مواد رابطة)، قبل التشكيل بالبثق.

في أحد النماذج، يمكن خلط الجسيمات مع كورديريت ومادة رابطة وأيضًا مع مادة محفز نشيطة قبل أن يتم خضوعها للبثق لتكوين منتج حفزي.

تعني خصائص القوة للجسيمات الجديدة وفقًا للجانب السابع بأنها ربما أقل عرضة للانهيار تحت القوى الخارجية، مثل الضغط العالي. لذلك، فهي تحافظ على شكلها وحجمها وخصائص المسامية الخاصة بها. على النقيض من ذلك، يمكن اكتشاف أن المنتجات المسامية المعروفة تُظهر بعض درجات من الانهيار أو الاختزال في الحجم المسامي تحت الضغط.

وفقًا لذلك، في جانب تاسع للاختراع، يتم توفير عملية لتحضير منتج محفز، تشتمل العملية على الخطوات التالية:

- توفير جسيمات تيتانيا مجففة وفقًا للجانب السابع؛

- خلط الجسيمات مع مادة محفز نشيطة active catalyst material.

- تشكيل الخليط بالبثق تحت الضغط، من خلال قوالب التشكيل بالبثق، لإنتاج منتج محفز.

يمكن أن تكون مادة المحفز النشيطة عبارة عن واحد أو أكثر من المحفزات النشيطة، التي يتم اختيارها بشكل مفضل من تلك الموضحة أعلاه فيما يتعلق بالجانب الثامن.

في أحد النماذج، تشتمل العملية أيضًا على خطوة خلط الجسيمات مع مادة حاملة أو مواد حاملة أخرى (على سبيل المثال، المواد الخزفية مثل الألومينا أو الكورديريت cordierite أو الزيوليت) و/أو المواد الرابطة. يمكن تنفيذ هذه الخطوة قبل أو بعد خطوة خلط الجسيمات مع مادة المحفز النشيطة، لكن يجب تنفيذها قبل خطوة التشكيل بالبثق.

في أحد النماذج، يتم تنفيذ خطوة توفير جسيمات التيتانيا المجففة وفقًا للجانب السابع عن طريق تنفيذ عملية الجانب السادس.

يكون المنتج المحفز الذي يتم تصنيعه بواسطة العملية وفقًا للجانب التاسع مناسبًا بشكل خاص للاستخدام في أنظمة العادم. بسبب المتانة المُحسَّنة لجسيمات التيتانيا في المنتج، قام المنتج المحفز بتحسين الخواص الحفزية، لأن جسيمات التيتانيا تحافظ على مساميتها حتى بعد عملية التشكيل بالبثق المتضمنة في عملية التصنيع. كما سيقدِّر القارئ الماهر، تكون المسامية المُحسَّنة للمادة الحاملة مؤثرة على خواص المنتج المحفز.

لذلك يتم توفير، في جانب تاسع، منتج محفز يحتوي على التيتانيا ومادة المحفز، يمكن الحصول على المنتج المحفز بواسطة العملية وفقًا للجانب التاسع.

شرح مختصر للرسومات

سيتم الآن توضيح الاختراع أكثر، بطريقة غير محددة، بالإشارة إلى الأمثلة والرسومات التالية.

شكل (١) عبارة عن صورة تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني Scanning SEM electron microscopy لجسيمات المنتج التي تم الحصول عليها في مثال ٢.

شكل (٢أ) عبارة عن صورة تم الحصول عليها بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ Transmission electron microscopy TEM لجسيمات المنتج التي تم الحصول عليها باستخدام ٦٪ تنوي عند الترسيب في مثال ٣.

الأشكال (٢ب-٢و) عبارة عن صور تم الحصول عليها بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ TEM للمذيلات التي تم إنتاجها بواسطة ترسيب الكبريتات عند مستويات تنوي تبلغ ٦٪ و ٢٪ و ١٪ و ٠,٥٪ و ٠,١٪ على الترتيب، في مثال ٣.

الأشكال (٣أ-٣هـ) عبارة عن صور تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني SEM لجسيمات المنتجات التي تم الحصول عليها في مثال ٤ بقيم رقم هيدروجيني تبلغ ٥,٥ و ٤,٥ و ٣,٢٥ و ٢ و ١,٥ على الترتيب.

شكل (٤أ) عبارة عن صورة تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني SEM لجسيمات المنتج التي تم الحصول عليها في مثال ٦ والتي تم تحضيرها باستخدام ١٥٪ من السيليكا كمادة إشابة.

شكل (٤ب) عبارة عن صورة تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني SEM لجسيمات المنتج التي تم الحصول عليها في مثال ٦ والتي تم تحضيرها باستخدام ١٠٪ من WO3 كمادة إشابة.

الأشكال (٥أ-٥د) عبارة عن صور تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني SEM لجسيمات المنتجات المجففة التي تم الحصول عليها في مثال ٧ لصل يحتوي على ١٪ من المواد الصلبة في درجات حرارة لمدخل مجفف تبلغ ١١٠°م، ١٥٠°م، ٢٠٠°م، ٢٥٠°م، على الترتيب.

الأشكال (٦أ-٦د) عبارة عن صور تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني SEM لجسيمات المنتجات المجففة التي تم الحصول عليها في مثال ٧ لصل يحتوي على ١٠٪ من المواد الصلبة في درجات حرارة لمدخل مجفف تبلغ ١١٠°م، ١٥٠°م، ٢٠٠°م، ٢٥٠°م، على الترتيب.

الأشكال (٧أ-٧د) عبارة عن صور تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهري الإلكتروني SEM لجسيمات المنتجات المجففة التي تم الحصول عليها في مثال ٧ لصل يحتوي على ١٧٪ من المواد الصلبة في درجات حرارة لمدخل مجفف تبلغ ١١٠°م، ١٥٠°م، ٢٠٠°م، ٢٥٠°م، على الترتيب.

الوصف التفصيلي:

يسمح الاختراع الحالي بالتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا، من حيث كل من الشكل العام للجسيمات (على سبيل المثال، كروي أو حلقي، سطح خارجي أملس أو سطح خارجي خشن، كثيف أو مجوف) ومن حيث الحجم المسامي الذي سوف يؤثر بدوره على مساحة السطح المحددة. برغم أنه يمكن تطبيق الاختراع الحالي على جسيمات التيتانيا التي لها أي حجم، كما ذُكر أعلاه هناك أمور تحيط باستخدام المواد النانوية في بعض المناطق وتوجد حاجة لمادة تيتانيا بديلة لها مساحة سطح محددة كبيرة. وفقًا لذلك، في بعض النماذج يمكن ضبط حجم جسيمات التيتانيا بحيث تكون أكبر من الجسيمات النانوية، على سبيل المثال، يمكن أن تكون جسيمات متوسطة أو كبيرة. في بعض النماذج، يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا حجم جسيمي أكبر من ٠,١ ميكرومتر.

بشكل مناسب، يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع حجم جسيمي أكبر من ٠,١٥ ميكرومتر، على سبيل المثال من ٠,٢ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٣ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٤ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٥ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٦ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٧ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٨ ميكرومتر أو أكثر، أو ٠,٩ ميكرومتر أو أكثر. في بعض النماذج، يبلغ الحجم الجسيمي ١,٠ ميكرومتر أو أكثر، على سبيل المثال ١,١ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٢ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٣ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٤ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٥ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٦ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٧ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٨ ميكرومتر أو أكثر، أو ١,٩ ميكرومتر أو أكثر. يمكن أن يبلغ الحجم الجسيمي ٢,٠ ميكرومتر أو أكثر.

في بعض النماذج، يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا حجم جسيمي يتراوح من ٠,٢ ميكرومتر إلى ١٥ميكرومتر، على سبيل المثال من ٠,٥ ميكرومتر إلى ١٢ ميكرومتر، على سبيل المثال من

٠,٧ ميكرومتر إلى ١٠ ميكرومتر أو من ٠,٨ ميكرومتر إلى ٨ ميكرومتر، على سبيل المثال من ١ ميكرومتر إلى ٦ ميكرومتر أو من ١,٥ ميكرومتر إلى ٥ ميكرومتر أو من ٢ ميكرومتر إلى ٤ ميكرومتر.

الحجم الجسيمي هو القيمة المتوسط المرجحة للشكل الهندسي للحجم الجسيمي (المناسب للتوزيع العادي اللوغاريتمي التقريبي الذي يوجد غالبًا مع هذه الجسيمات).

يمكن، بدلًا من ذلك، تحديد الحجم الجسيمي بواسطة حيود الليزر ويمكن قياسه باستخدام آلة حيود الليزر، مثل تلك المتوفرة من شركة Malvern Instruments Ltd، على سبيل المثال آلة MasterSizer.

يمكن، بدلًا من ذلك، تحديد الحجم الجسيمي بواسطة ترسيب الأشعة السينية ويمكن قياسه باستخدام فرازة بالطرد المركزي قرصية للأشعة السينية X-ray disc centrifuge ، مثل تلك المتوفرة من Brookhaven، على سبيل المثال آلة BI-XDC.

يكون الشخص الماهر في الفن على دراية بأن الحجم البلوري crystal size يختلف عن الحجم الجسيمي. يتعلق الحجم البلوري بحجم الوحدات البلورية الأساسية التي تشتمل على أسطح شبكية متماسكة من الداخل، والتي تشكِّل المادة الدقائقية. سوف تولِّد عمليات التصنيع التقليدية التي تصنِّع ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide في صورة صبغة حبيبات بلورية أثناء عملية الترسيب؛ وهذه تعتبر جسيمات أساسية ويتم قبولها بصفة عامة لتكون في حدود ١٠٠ أنجستروم. أثناء عملية الترسيب، تتجمع الحبيبات البلورية ذاتيًا في "مجموعات كبيرة" تُعرف بالمذيلات. وهذه تكون عدسية الشكل ويكون لها بصفة عامة نسبة باعية تبلغ حوالي ١:٣، ويكون لها محور رئيسي يبلغ حوالي ٣٥٠ أنجستروم للروتيل وحوالي ٦٠٠ أنجستروم للأناتاز. سوف تقوم عمليات التصنيع التقليدية التي تصنِّع ثاني أكسيد التيتانيوم في صورة صبغة بدمج خكوة معالجة حرارية تتسبب في دمج المراكز البلورية لهذه الحبيبات البلورية وخلق بلورات crystals أكبر بكثير.

على سبيل المثال، يكون لمنتج ثاني أكسيد التيتانيوم التقليدي في صورة بلورة روتيل حجم جسيمي يتراوح من حوالي ٠,١٧ ميكرومتر إلى ٠,٢٩ ميكرومتر وحجم جسيمي يتراوح من حوالي ٠,٢٥ ميكرومتر إلى ٠,٤٠ ميكرومتر بينما يكون لمنتج ثاني أكسيد التيتانيوم التقليدي في صورة بلورة

أناتاز حجم جسيمي يتراوح من حوالي ٠,١٠ ميكرومتر إلى ٠,٢٥ ميكرومتر وحجم جسيمي يتراوح من حوالي ٠,٢٠ ميكرومتر إلى ٠,٤٠ ميكرومتر. لذلك، يتأثر الحجم الجسيمي بعوامل مثل الحجم البلوري والاندماج غير الكامل للبلورات – وكذلك تقنيات التفريز المستخدمة أثناء الإنتاج، مثل التفريز الجاف أو الرطب أو المندمج، والمعالجات اللاحقة التي تسبِّب تجمع البلورات.

يمكن تحديد الحجم البلوري والحجم الجسيمي لثاني أكسيد التيتانيوم بواسطة الطرق المعروفة للمهرة في الفن. على سبيل المثال، يمكن تحديد الحجم البلوري بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ على عينة ممحوة بتحليل الصورة للصورة الناتجة. يمكن أيضًا التحقق من صحة نتائج الحجم البلوري كمرجع باستخدام معايير حجم NANOSHPHERE™ اللثي (المتوفرة من Thermo Scientific). كما ذُكر أعلاه، تتمثل طريقة يمكن استخدامها لتحديد الحجم الجسيمي لثاني أكسيد التيتانيوم في حيود الليزر. ويمكن استخدام ترسيب الأشعة السينية كطريقة بديلة.

لذلك، يمكن أن يكون الحجم الجسيمي لثاني أكسيد التيتانيوم أكبر من أو يساوي تقريبًا الحجم البلوري.

بصفة عامة، لإنتاج ثاني أكسيد التيتانيوم، يمكن استخدام الخام الطبيعي (مثل، الإلمينيت ilmenite والروتيل المعدني mineral rutile)، أو الخام الغني (مثل خبث التيتانيوم والإلمينيت المفيد)، أو خلائط منها كمادة البدء الخام. يمكن معالجة هذه الأنواع من الخام بأي وسيلة مناسبة، مثل عملية الكبرتيات أو عملية الكلوريد، لإنتاج الحبيبات البلورية والمذيلات لثاني أكسيد التيتانيوم ذات النقاء والحجم المطلوبين. وهذا معروف في الفن وأمر تقليدي. سوف يتم التقدير أنه يمكن الحصول على ثاني أكسيد التيتانيوم كما يتم توفيره في صورة صل في العملية وفقًا للاختراع، بصفة عامة، باستخدام أي تقنية مناسبة والاختراع لا يقتصر على أي طريقة للتصنيع. لكن، يمكن أن يُفضل استخدام عملية الكبريتات حيث تسمح هذه العملية بعد ذلك باستخدام التنوي المتحكم فيه أثناء تحضير صل التيتانيا بواسطة خطوة ترسيب مكلنبورج Mecklenburg ، أو بلومنفلد أو خطوة ترسيب أخرى في عملية الكبريتات.

يمكن التحكم في واحد أو أكثر من الظروف الموضحة أعلاه لاختيار الأقطار المسامية لجسميات التيتانيا (أي، المسام الفعلية داخل الجسيمات ذاتها، مقارنةً بالحشو بين الجسيمات أو المسام داخل

المذيلات التي تشكِّل الجسيمات). بشكل مفضل، يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع أقطار مسامية أكبر من ٢ نانومتر.

في أحد النماذج، تكون جسيمات التيتانيا ذات مسام متوسطة، ولها أقطار مسامية أكبر من ٢ نانومتر لكن أقل من ٥٠ نانومتر، على سبيل المثال تتراوح من ٣ نانومتر إلى ٤٥ نانومتر أو من ٥ نانومتر إلى ٤٠ نانومتر.

في نماذج أخرى، تكون جسيمات التيتانيا ذات مسام كبيرة، ولها أقطار مسامية تبلغ ٥٠ نانومتر أو أكبر، على سبيل المثال تتراوح من ٥٠ نانومتر إلى ما يصل إلى ١٠٠٠ نانومتر أو من ٥٠ نانومتر إلى ٥٠٠ نانومتر.

يمكن أن يكون أمرًا مرغوبًا فيه التحكم في الأقطار المسامية بحيث تتراوح من ٤ نانومتر إلى ٥٠ نانومتر، على سبيل المثال من ٥ نانومتر إلى ٥٠ نانومتر أو من ١٠ نانومتر إلى ٥٠ نانومتر، على سبيل المثال من ٢٠ نانومتر إلى ٤٥ نانومتر أو من ٢٥ نانومتر إلى ٤٠ نانومتر.

يمكن قياس القطر المسامي باستخدام مقياس المسامية الزئبقي (لمدى قطر مسامي يتراوح من حوالي ٣ نانومتر إلى ما يصل إلى ٢٠٠ ميكرومتر)، على سبيل المثال باستخدام مقياس المسامية Micromeritics AutoPore IV، و/أو بواسطة خطوط تساوي الحرارة للنيتروجين nitrogen (للأقطار المسامية التي تقع في مدى النانومتر)، على سبيل المثال باستخدام آلة Micromeritics TriStar 3020TM.

يمكن التحكم في واحد أو أكثر من الظروف الموضحة أعلاه لاختيار مساحة السطح المحددة لجسيمات التيتانيا. بشكل مفضل، يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع مساحة سطح محددة أكبر من ١٠٠ م٢/جم.

يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع مساحة سطح محددة أكبر من ١٢٥ م٢/جم، على سبيل المثال تبلغ ١٥٠ م٢/جم أو أكثر أو ١٧٥ م٢/جم أو أكثر. في أحد النماذج، يكون لها مساحة سطح محددة تبلغ ٢٠٠ م٢/جم أو أكثر، على سبيل المثال ٢١٠ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٢٠ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٢٥ م٢/جم أو أكثر.

في أحد النماذج، يكون لجسيمات التيتانيا مساحة سطح محددة تبلغ ٢٣٠ م٢/جم أو أكثر، على سبيل المثال ٢٣٥ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٤٥ م٢/جم أو أكثر أو ٢٥٠ م٢/جم أو أكثر. يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا مساحة سطح محددة تبلغ ٢٦٠ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٧٠ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٧٥ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٨٠ م٢/جم أو أكثر، أو ٢٩٠ م٢/جم أو أكثر. يمكن حتى أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع مساحة سطح محددة أكبر من ٣٠٠ م٢/جم.

لا يوجد حد أعلى معين لمساحة السطح المحددة لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع، لكن في أحد النماذج تصل إلى إلى ٣٥٠ م٢/جم، أو تصل إلى ٤٠٠ م٢/جم، أو تصل إلى ٤٥٠ م٢/جم، أو تصل إلى ٥٠٠ م٢/جم. يمكن أن يطبق هذا، على سبيل المثال، في النموذج حيث يبلغ الحجم البلوري حوالي ٤ نانومتر.

يمكن تحديد مساحة السطح المحددة باستخدام طريقة بروناور-ايميت-تيلر Brunauer، Emmett and Teller (طريقة BET) كما هو موضح في J. Am. Chem. Soc.، 1938، 60، 309 .

يمكن التحكم في واحد أو أكثر من الظروف الموضحة أعلاه من أجل التحكم في أشكال جسيمات التيتانيا. يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع أشكال كروية، أو يمكن أن تكون الأشكال إهليلجية (على سبيل المثال، شبه الكرة المتطاول (مطول) أو شبه الكرة المفلطح (المسطح))، أو يمكن أن تكون الأشكال حلقية (على شكل أنبوب حلقي)، أو يمكن أن تظهر مثل قطن مكبوس في طبقات رقيقة أو متنفشة. يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع أسطح خارجية ملساء أو يمكن أن تكون الأسطح الخارجية خشنة. يمكن أن تكون جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع كثيفة أو يمكن أن تكون مجوفة.

تتضمن العمليات المتوفرة لتكوين جسيمات التيتانيا أولًا توفير صل التيتانيا. صل التيتانيا عبارة عن معلق غرواني من جسيمات التيتانيا. يمكن أن تكون جسيمات ثاني اكسيد التيتانيوم المستخدمة عبارة عن أناتاز، روتيل أو غير متبلر أو خليط منها.

كما سيفهم جيدًا الشخص الماهر، الصل عبارة عن معلق غرواني لجسيمات صلبة في سائل. في هذا الصدد، تكون المادة الغروانية عبارة عن معلق للجسيمات حيث يكون الحجم الجسيمي صغير

بشكل كافي حتى لا تتأثر بالقوى الثقالية وبالتالي تبقى الجسيمات معلقة على مدى فترة زمنية ممتددة تحت الظروف القياسية، على سبيل المثال لمدة يوم أو أكثر، أسبوع أو أكثر، أو شهر أو أكثر (على سبيل المثال، عام أو أكثر) في درجة حرارة وضغط الغرفة.

يُفضل أن يكون السائل الذي يتم فيه توفير جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم قطبي. في أحد النماذج، يكون السائل مائي؛ هذا يمكن أن يكون ماء أو محلول مائي. لكن، يمكن أيضًا التفكير في مواد حاملة قطبية أخرى للجسيمات، على سبيل المثال يمكن اختيارها من الكحولات أو المذيبات العضوية القطبية. يمكن أن تكون المادة الحاملة السائلة أيضًا عبارة عن اثنين أو أكثر من المواد الحاملة القطبية، على سبيل المثال يمكن أن تكون خليط من الماء والكحول.

يمكن اشتقاق جسيمات التيتانيا في صل التيتانيا من أي مادة مُنتِجة مناسبة. في أحد النماذج، تُشتق من ثاني أكسيد التيتانيوم الذي يتم الحصول عليه من عملية تصنيع كبريتات (على سبيل المثال، ترسيب مكلنبورج أو بلومنفلد). في أحد النماذج، يمكن اشتقاقها من ثاني أكسيد التيتانيوم الذي يتم الحصول عليه من مادة مُنتِجة لأوكسي كبريتات التيتانيوم.

في أحد النماذج، يتم إنتاج صل التيتانيا من ثاني أكسيد التيتانيوم الذي يتم تحضيره بواسطة خطوة ترسيب في عملية كبريتات (على سبيل المثال، ترسيب مكلنبورج أو بلومنفلد).

بعد الترسيب، يمكن ترشيح هيدرات التيتانيا التي تم الحصول عليها، وغسلها خالية من الشوائب، وتلامسها مع قاعدة مائية لتكوين معلق له رقم هيدرجيني متعادل تقريبًا.

بعد ذلك، يمكن إزالة أيونات الكبريتات من المعلق المتعادل بواسطة الترشيح والغسيل. يمكن غسل العجينة الناتجة من الترشيح التي تم الحصول عليها بعد الترشيح حتى يكون محتوى الـ $SO42-$ لراشح الغسيل أقل من ٠,١ جم/لتر (الذي يمكن تحديده بواسطة معايرة محلول كلوريد الباريوم).

بعد ذلك، يتم تمليط العجينة (تحويل إلى ملاط) الناتجة من الترشيح في الماء لإنتاج معلق مائي من هيدرات التيتانيا. يمكن بعد ذلك معالجة هذا ببتيد بضبط الرقم الهيدروجيني للحمض (على سبيل المثال، بضبط الرقم الهيدروجيني لحمض أحادي البروتون قوي) لتوفير صل التيتانيا بحجم النانو.

في أحد النماذج المفضلة، يكون صل التيتانيا الذي يتم توفيره عبارة عن صل تيتانيا مركز ومتعادل يتم تصنيعه وفقًا للعملية الموضحة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ .

في أحد النماذج، تم الحصول على صل التيتانيا الذي يتم توفيره عن طريق تحضير عجينة بواسطة عملية كبريتات، على سبيل المثال، باستخدام ترسيب مكلنبورج أو بلومنفلد. بعد ذلك، يتم تعادل العجينة المذكورة ، على سبيل المثال، باستخدام الأمونيا المائية . بشكل اختياري، يتم غسل المادة خالية من الكبريتات. ثم يتم معالجة الملاط ببتيد ، على سبيل المثال، باستخدام حمض الهيدروكلوريك hydrochloric acid .

بشكل اختياري، يتم خفض النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، على سبيل المثال، بإضافة حمض الستريك citric acid . بعد ذلك، يمكن معادلة الملاط ، على سبيل المثال، باستخدام مونو أيزو بروبانول أمين monoisopropanolamine .

بعد ذلك، يمكن إزالة الأملاح القابلة للذوبان للوصول إلى الموصلية المرغوبة، على سبيل المثال، باستخدام الترشيح بالتدفق العرضي، متبوعًا بإزالة الماء لتركيز الصل.

سيتم التقدير أن أساس الاختراع الحالي يدور حول القدرة على التحكم في الحجم المسامي في الجسيمات والقدرة على التحكم في شكل الجسيمات، للحصول على منتج دقائقي يشتمل على خصائص مناسبة للاستخدام النهائي المحدد. يتم توضيح العوامل المراد التحكم فيها في الاختراع الحالي بمزيد من التفصيل أدناه:

التنوي المتحكم فيه أثناء تحضير صل التيتانيا بواسطة خطوة ترسيب كبريتات

كما سيقدِّر الشخص الماهر في الفن، المذيلات هي الوحدات البنيوية الأساسية للتيتانيا التي يتم تصنيعها من عملية الكبريتات. أثناء عملية الكبريتات، تترسب الحبيبات البلورية من محلول حمض الكبريتيك والتيتانيوم؛ ويكون قطرها في حدود ١٠٠ أنجستروم. بعد ذلك، يتم تشكيل المذيلات بواسطة هذه الحبيبات البلورية التي ترتبط معًا بواسطة أيونات الكبريتات والماء، يتم عادةً تشكيل هذه المذيلات الثابتة من مئات من الحبيبات البلورية. تكون المذيلات عدسية الشكل ويتم عادةً ضبط حجم المحور الرئيسي في حدود ٦٠٠ أنجستروم.

يمكن التحكم في حجم المذيلات التي تم خلقها عند الترسيب عن طريق تغيير مستوى النوى المستخدمة في العملية لتحضير الصل. كما سيفهم الشخص الماهر، في عملية مكلنبورج، يتضمن التنوي زراعة الصل أثناء الترسيب مع النوى، التي تكون جسيمات تيتانيا ذات حجم دقيق، لبدء أو تعزيز النمو البلوري. في العملية بلومنفلد، يحدث التنوي الذاتي، ويتم التحكم في الظروف للتأثير على مدى التنوي الذاتي. تكون طرق ترسيب أخرى معروفة أيضًا واثناء طرق الترسيب هذه، يمكن أيضًا التحكم في حجم المذيلات.

من المقبول بصفة عامة أن كل مذيلة تحتوي على نواة واحدة وان عدد المذيلات يظل ثابتًا أثناء الترسيب. في عملية مكلنبورج، يكون عدد المذيلات دالة لعدد مواقع التنوية الذي يتم إدخاله. حيث يتم ترسيب الـ TiO2، لذلك يكون أيضًا الحجم النهائي للمذيلة دالة لعدد مواقع التنوية: كلما زادت مواقع التنوية، كانت المذيلات النهائي أصغر. بعد ذلك، سوف تتكتل جسيمات المذيلات هذه إلى جسيمات أكبر، محددة بشكل أقل في الترسيب القياسي؛ وهذه تكون بصفة عامة في حدود تصل إلى ~٢ ميكرومتر في ترسيب عملية كبريتات قياسي.

في العملية بلومنفلد، تتطور مواقع التنوية بشكل عفوي؛ يتم إدخال TiOSO4 المائي (الذي يُشار إليه بـ "المحلول المحتوي على TiOSO4" بمعدل يتم التحكم فيه بحرص في مقدار من الماء (الذي يُشار إليه فيما بعد بـ " الماء في الجزء السفلي") الذي يكون في البداية كبيرًا في المقدار مقارنةً بمقدار محلول الـ TiOSO4 المُضاف (المحلول المحتوي على TiOSO4). عند هذه النقطة، يوجد في البداية تركيز ماء عالي، الذي يقود إلى التفاعل:

$$TiOSO4 + nuclei + OH- \rightarrow TiO2nH2O + H2SO4$$

إلى اليمين ولذلك يعزز تنوي الأناتاز. حيث تستمر الإضافة الإضافية لـ TiOSO4 المائي، يتم إيقاف التحلل المائي لـ TiO2 بسبب زيادة تركيز الحمض؛ وبعد ذلك يتم قيادة التفاعل إلى اليسار. عندما تم إدخال كل الـ TiOSO4 المائي، سيكون هناك نوى كافية للاستمرار في الترسيب.

يوجد متغيرين يؤثران على عدد مواقع التنوية، وهما:

(i) نسبة مقدار المحلول المحتوي على TiOSO4 إلى الماء في الجزء السفلي، المعروفة بـ "نسبة الهبوط".

(ii) الزمن المستغرق لإدخال بشكل كامل المقدار المطلوب من المحلول المحتوي على TiOSO4 إلى الماء في الجزء السفلي، المعروف بـ "زمن الهبوط".

في الاختراع الحالي، يتم تحديد أنه بالتحكم في نسبة الهبوط، يمكن أن تنمو المذيلات في ترسيب بلومنفلد بنفس مدى الحجم مثل ذلك لترسيب مكلنبورج ،حيث يمكن تغيير مستوى النوى عن طريق تغيير حجم النوى المضافة .

حيث يتم استخدام عملية غير مكلنبورج أو بلومنفلد، يجب تحليل العملية لتحديد إذا كان يتم تخليق النوى في الموقع أو خارج الموقع. حيث يكون التنوي خارج الموقع، سوف تنتج المسام الأصغر من استخدام كميات أكبر من النوى. حيث يكون التنوي في الموقع، يمكن تقصير زمن التفاعل أو زيادة التخفيف، لخفض الحجم المسامي.

في أحد النماذج المفضلة، يكون صل التيتانيا بحجم النانو الذي يتم توفيره هو الصل حيث تم التحكم في مذيلات التيتانيا المترسبة لكي يتم ضبط حجمها بحيث يتراوح من ١٠ إلى ١٥٠ نانومتر أو أكثر، (على سبيل المثال، من ١٠ إلى ٢٠٠ نانومتر) على سبيل المثال من ١٥ إلى ١٢٥ نانومتر، أو من ٢٠ إلى ١٠٠ نانومتر. في هذا النموذج، يكون صل التيتانيا بحجم النانو الذي يتم توفيره هو الصل حيث تم التحكم في مذيلات التيتانيا المترسبة لكي يتم ضبط حجمها بحيث يتراوح من ١٠ إلى ٦٠ نانومتر، (على سبيل المثال، من ١٥ إلى ٥٥ نانومتر، وبشكل مفضل من ٢٠ إلى ٥٠ نانومتر. على سبيل المثال، يمكن ضبط حجمها لتتراوح من ٢٠ إلى ٤٥ نانومتر أو من ٢٠ إلى ٤٠ نانومتر أو من ٢٥ إلى ٤٥ نانومتر أو من ٢٥ إلى ٤٠ نانومتر.

كلما كانت المذيلات كبيرة، كان الحجم المسامي أكبر في جسيمات التيتانيا الناتجة.

يمكن التحكم في حجم المذيلة في عملية مكلنبورج عن طريق التحكم في مستوى التنوي. في هذا الصدد، يمنح مستوى أقل للنوى مذيلات أكبر.

في أحد النماذج، يتم تحضير الصل بمستوى تنوي يبلغ ٠,١٪ بالوزن أو أكثر، على سبيل المثال ٠,٥٪ بالوزن أو أكثر. في أحد النماذج، يتم تحضير الصل بمستوى تنوي يبلغ ١٥٪ أو أقل. وفي أحد النماذج، يتم تحضير الصل بمستوى تنوي يتراوح من ١ إلى ١٥٪ بالوزن.

بالتحكم في مستوى التنوي ليصبح في الطرف الأقل للمدى، على سبيل المثال من ٠,١ إلى ٥٪ بالوزن، أو من ٠,٣ إلى ٤,٥٪ بالوزن، أو من ٠,٥ إلى ٤٪ بالوزن، أو من ٠,٧ إلى ٣,٥٪ بالوزن، أو من ١ إلى ٣٪ بالوزن، يتم الحصول على مذيلات أكبر وبالتالي حجم مسامي أكبر (قطر).

بالتحكم في مستوى التنوي ليصبح في الطرف الأعلى للمدى، على سبيل المثال من ٥ إلى ١٥٪ بالوزن، أو من ٥ إلى ١٢٪ بالوزن، أو من ٥,٥ إلى ١٠٪ بالوزن، أو من ٦ إلى ٨٪ بالوزن، يتم الحصول على مذيلات أصغر وبالتالي حجم مسامي أصغر (قطر).

كما ذُكر أعلاه، يمكن التحكم في حجم المذيلة في العملية بلومنفلد من خلال تغيير نسبة الهبوط. تمنح نسبة الهبوط المتزايدة مذيلات أكبر.

في أحد النماذج، يتم تحضير الصل باستخدام نسبة هبوط (نسبة المحلول إلى الماء المستخدم بالحجم) تبلغ ٥٠:٥٠ أو أكثر، على سبيل المثال ٤٠:٦٠ أو أكثر. في أحد النماذج، يتم تحضير الصل باستخدام نسبة هبوط تبلغ ١:٩٩ أو أقل. وفي أحد النماذج، يتم تحضير الصل باستخدام نسبة هبوط تتراوح من ٥٠:٥٠ إلى ١:٩٩.

في أحد النماذج، يتم التحكم في نسبة الهبوط لتتراوح من ٤٠:٦٠ إلى ١:٩٩.

بالتحكم في نسبة الهبوط لتصبح في الطرف الأقل للمدى، على سبيل المثال من ٥٠:٥٠ إلى ٢٠:٨٠، أو من ٥٠:٥٠ إلى ٢٢:٧٨، أو من ٥٠:٥٠ إلى ٢٥:٧٥، أو من ٤٠:٦٠ إلى ٢٥:٧٥، أو من ٣٠:٧٠ إلى ٢٥:٧٥، يتم الحصول على مذيلات أصغر وبالتالي حجم مسامي أصغر (القطر). في أحد النماذج يتم التحكم في نسبة الهبوط لتتراوح من حوالي ٤٠:٦٠ إلى ٢٠:٨٠.

بالتحكم في نسبة الهبوط لتصبح في الطرف الأعلى للمدى، على سبيل المثال من ٢٠:٨٠ إلى ٢:٩٨، أو من ١٨:٨٢ إلى ٢:٩٨، أو من ١٨:٨٢ إلى ٥:٩٥، أو من ١٥:٨٥ إلى ٢:٩٨، أو من ١٥:٨٥ إلى ٥:٩٥، يتم الحصول على مذيلات أكبر وبالتالي حجم مسامي أكبر (القطر). في أحد النماذج يتم التحكم في نسبة الهبوط لتتراوح من حوالي ٢٠:٨٠ إلى ٥:٩٥.

٥ التكتل المتحكم فيه من خلال التحكم في الرقم الهيدروجيني

عند إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على TiO2، يمكن التحكم في الرقم الهيدروجيني للملاط للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا.

باستخدام هذه الخاصية، يتكتل صل التيتانيا بحجم النانو المستخدم في هذه العملية، بحيث يتكتل الصل كما تم توفيره للتجفيف إلى المدى المرغوب. كما يتم التوضيح أدناه، يمكن التحكم في التكتل ١٠ للتحكم في الحجم المسامي و/أو مساحة السطح المحددة و/أو شكل الجسيم لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة.

يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح أقرب للنقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، لذلك توجد درجة أكبر للتكتل، أو يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح أبعد من النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا، لذلك توجد درجة أقل من التكتل.

١٥ تكون النقطة متساوية التكهرب عادةً عند رقم هيدروجيني يتراوح من ٥ إلى ٦.

يمكن تنفيذ ضبط الرقم الهيدروجيني باستخدام حمض (لخفض الرقم الهيدروجيني) أو باستخدام قاعدة (لزيادة الرقم الهيدروجيني).

على سبيل المثال، يمكن استخدام حمض أحادي البروتون قوي، على سبيل المثال حمض أحادي البروتون ثابت التأين أقل من أو يساوي -١,٠، خاصةً حمض ثابت التأين أقل من أو يساوي - ٢٠ ١,٥، وفي أحد النماذج حمض ثابت التأين أقل من أو يساوي -١,٧٤. تشتمل أمثلة للأحماض التي يمكن استخدامها على حمض الهيدروكلوريك، وحمض الهيدروبروميك hydrobromic acid وحمض النيتريك nitric acid. بشكل مفضل، يتم استخدام حمض الهيدروكلوريك.

في نموذج آخر، يمكن استخدام قاعدة أحادية البروتون قوية، على سبيل المثال قاعدة أحادية البروتون ثابتة التفارق أقل من أو يساوي ١,٠، خاصةً قاعدة ثابتة التفارق أقل من أو يساوي ٠,٥، وفي أحد النماذج قاعدة ثابتة التأين أقل من أو يساوي ٠,٣. تشتمل أمثلة للقواعد التي يمكن استخدامها على هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم.

لذلك في التنوي المتحكم فيه وفقًا للاختراع، يمكن إضافة الحمض أو القاعدة بطريقة متحكم فيها بحيث يتم ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح قريبًا للنقطة متساوية التكهرب أو بعيدًا عن النقطة متساوية التكهرب.

عند ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح قريبًا للنقطة متساوية التكهرب، يتشتت الملاط بشكل أقل (يتكتل أكثر). وهذا يؤدي إلى أحجام مسامية أكبر. وهذا يؤدي أيضًا إلى جسيمات لها سطح خارجي خشن والتي تبدو "متنفشة". لذلك في أحد النماذج، إذا كانت هذه الخصائص مرغوبة، يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني بشكل مناسب بحيث يقع في مدى يتراوح من ٤ إلى ٧، وبشكل مفضل من ٤,٥ إلى ٦,٥، على سبيل المثال من ٥ إلى ٦.

في أحد النماذج، يتم ضبط الرقم الهيدروجيني ليقع ضمن ٢,٥ وحدة رقم هيدروجيني للنقطة متساوية التكهرب، وبشكل مفضل ضمن وحدتين رقم هيدروجيني، وبشكل مفضل أكثر ضمن ١,٥ وحدة رقم هيدروجيني، وبأكثر شكل مفضل على الإطلاق ضمن وحدة رقم هيدروجيني واحدة للنقطة متساوية التكهرب، وذلك للحصول على أحجام مسامية أكبر و/أو الحصول على جسيمات ذات سطح خارجي خشن وتبدو "متنفشة".

عند ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح بعيدًا عن النقطة متساوية التكهرب، يتشتت الملاط أكثر (يتكتل بشكل أقل). وهذا يؤدي إلى أحجام مسامية أصغر. وهذا يؤدي أيضًا إلى جسيمات لها سطح خارجي أملس وتكون إما حلقية أو كروية. لذلك، في أحد النماذج إذا كانت هذه الخصائص مرغوبة، يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني بحيث يقع في مدى يتراوح من ٠,٥ إلى ٤، وبشكل مفضل من ١ إلى ٣,٥، أو من ١ إلى ٣، على سبيل المثال من ١,٥ إلى ٣. بدلًا من ذلك، يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني بحيث يقع في مدى يتراوح من ٧ إلى ١٢، وبشكل مفضل من ٧,٥ إلى ١١,٥، على سبيل المثال من ٨ إلى ١١.

في أحد النماذج، يمكن ضبط الرقم الهيدروجيني ليساوي ٣ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من النقطة متساوية التكهرب، وبشكل مفضل ٣,٥ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من النقطة متساوية التكهرب، وبشكل مفضل أكثر ٤ وحدات رقم هيدورجيني أو أكثر من النقطة متساوية التكهرب، وبأكثر شكل مفضل على الإطلاق ٤,٥ وحدة رقم هيدورجيني أو أكثر، على سبيل المثال ٥ وحدات أو أكثر، أو ٥,٥ وحدة أو أكثر، من النقطة متساوية التكهرب، وذلك للحصول على أحجام مسامية أصغر و/أو الحصول على جسيمات ذات سطح خارجس أملس والتي تكون إما حلقية أو كروية.

أثناء تكوين صل التيتانيا، من المعروف معالجة الملاط ببتيد. ويتم تنفيذ هذه المعالجة باستخدام حمض، خاصةً حمض أحادي البروتون قوي، على سبيل المثال حمض أحادي البروتون ثابت التأين أقل من أو يساوي -١,٠، بشكل خاص ثابت التأين أقل من أو يساوي -١,٥، وفي أحد النماذج ثابت التأين أقل من أو يساوي -١,٧٤.

تشتمل أمثلة للأحماض التي يمكن استخدامها للمعالجة ببتيد على حمض الهيدروكلوريك، وحمض الهيدروبروميك وحمض النيتريك. بشكل مفضل، يتم استخدام حمض الهيدروكلوريك.

لذلك، في أحد نماذج التكتل المتحكم فيه وفقًا للاختراع، يمكن تنفيذ خطوة المعالجة ببتيد هذه بطريقة متحكم فيها بحيث يتم ضبط الرقم الهيدروجيني ليصبح أقرب للنقطة متساوية التكهرب أو بعيدًا عن النقطة متساوية التكهرب.

التكتل المتحكم فيه من خلال التحكم في النقطة متساوية التكهرب

عند إنتاج صل التيتانيا من ملاط يحتوي على ثاني اكسيد التيتانيوم، يمكن التحكم في النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا للتأثير على مدى تكتل صل التيتانيا.

باستخدام هذه الخاصية، يتكتل صل التيتانيا بحجم النانو المستخدم في العملية، بحيث يتكتل الصل كما تم توفيره للتجفيف إلى المدى المرغوب. كما يتم التوضيح أدناه، يمكن أن يحدث التكتل أثناء تكوين الصل أو بعد تكوينه. لكن، يجب تكتل الصل كما يتم توفيره للتجفيف.

كما يتم التوضيح أدناه، يمكن التحكم في التكتل للتحكم في الحجم المسامي و/أو مساحة السطح المحددة و/أو شكل الجسيم لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة.

يمكن ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح أقرب للرقم الهيدروجيني للملاط/الصل، لذلك توجد درجة أكبر للتكتل، أو يمكن ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح أبعد من الرقم الهيدروجيني للملاط/الصل، لذلك توجد درجة أقل من التكتل.

تكون النقطة متساوية التكهرب عادةً عند رقم هيدروجيني يتراوح من ٥ إلى ٦. لكن، يمكن ضبط هذه النقطة متساوية التكهرب عن طريق إضافة مشتت، الذي يمكنه زيادة أو خفض النقطة متساوية التكهرب.

يمكن ضبط النقطة متساوية التكهرب قبل أو أثناء أو بعد مرحلة المعالجة ببتيد لتكوين الصل. في أحد النماذج، يمكن تنفيذ هذا الضبط في مرحلة المعالجة ببتيد لتكوين الصل.

عند ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح قريبة من الرقم الهيدروجيني، يتشتت الملاط بشكل أقل (يتكتل أكثر). وهذا يؤدي إلى أحجام مسامية أكبر. وهذا يؤدي أيضًا إلى جسيمات ذات سطح خارجي خشن والتي تبدو "متنفشة".

لذلك، يمكن في أحد النماذج ضبط النقطة متساوية التكهرب لتقع ضمن ٣ وحدات رقم هيدروجيني، وبشكل مفضل ضمن ٢,٥ وحدات رقم هيدروجيني، وبشكل مفضل أكثر ضمن وحدتين رقم هيدروجيني، على سبيل المثال ١,٥ وحدة رقم هيدروجيني، وبأكثر شكل مفضل على الإطلاق ضمن وحدة رقم هيدروجيني واحدة من الرقم الهيدروجيني، وذلك للحصول على أحجام مسامية أكبر و/أو الحصول على جسيمات ذات سطح خارجي خشن والتي تبدو "متنفشة".

عند ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح بعيدة عن الرقم الهيدروجيني، يتشتت الملاط أكثر (يتكتل بشكل أقل). وهذا يؤدي إلى أحجام مسامية أصغر. ويؤدي أيضًا إلى جسيمات ذات سطح خارجي أملس والتي تكون إما حلقية toroidal أو كروية spherical.

لذلك، يمكن في أحد النماذج ضبط النقطة متساوية التكهرب لتصبح ٣ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من الرقم الهيدروجيني، وبشكل مفضل ٣,٥ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من الرقم

الهيدروجيني، وبشكل مفضل أكثر ٤ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر من الرقم الهيدروجيني، وبأكثر شكل مفضل على الإطلاق ٤,٥ وحدات رقم هيدروجيني أو أكثر، على سبيل المثال ٥ وحدات أو أكثر، أو ٥,٥ وحدات أو أكثر، من الرقم الهيدروجيني، وذلك للحصول على أحجام مسامية أصغر و/أو الحصول على جسيمات ذات سطح خارجي أملس والتي تكون إما حلقية أو كروية.

في أحد النماذج، يتم تحقيق التكتل المتحكم فيه عن طريق ملامسة صل التيتانيا بحجم النانو مع مشتت .

يمكن أن يشتمل المشتت بشكل مناسب على مادة مشتتة واحدة أو أكثر يتم اختيارها من: أحماض الكربوكسيل carboxylic acids القابلة للذوبان في الماء، وأملاح أحماض الكربوكسيل القابلة للذوبان في الماء، وأحماض البولي كربوكسيل polycarboxylic acids القابلة للذوبان في الماء، وأملاح أحماض البولي كربوكسيل القابلة للذوبان في الماء، والفوسفات والسيليكات.

في أحد النماذج، يكون حمض الكربوكسيل القابل للذوبان في الماء عبارة عن حمض ألفا-هيدروكسي الكربوكسيل α-hydroxy carboxylic acid. يمكن أن يشتمل حمض ألفا-هيدروكسي الكربوكسيل على واحدة أو اثنين أو ثلاثة من مجموعات حمض الكربوكسيل. تتمثل أمثلة لحمض ألفا-هيدروكسي الكربوكسيل التي يمكن استخدامها في حمض اللاكتيك lactic، وحمض الجليكوليك glycolic acid ، وحمض الماليك malic acid ، وحمض الطرطريك tartaric acid ، وحمض المندليك mandelic acid وحمض الستريك citric acid.

في نموذج آخر، يكون حمض الكربوكسيل القابل للذوبان في الماء عبارة عن حمض بيتا-هيدروكسي الكربوكسيل β-hydroxy carboxylic acid .

يمكن أن يكون حمض البولي كربوكسيل القابل للذوبان عبارة عن حمض ثنائي الكربوكسيل dicarboxylic acid أو حمض ثلاثي الكربوكسيل tricarboxylic acid.

بصفة عامة، يمكن أن يكون حمض الستريك اختيارًا مفضلًا بسبب تكلفته المنخفضة وإمكانية توفيره بسهولة.

سيتم إضافة المشتت إلى الصل في مستوى لتحقيق الضبط المرغوب للنقطة متساوية التكهرب ومن ثّم التسبب إما في التكتل الأكبر أو الأقل. سوف يؤدي التكتل الأكبر إلى حجم أكبر للجسميات المتكتلة.

في أحد النماذج، يتم إضافة المشتت إلى الصل بكمية تتراوح من ٠,١ إلى ١٥٪ بالوزن، على سبيل المثال من ٠,٢ إلى ١٢٪ بالوزن أو من ٠,٥ إلى ١٠٪ بالوزن.

بصفة عامة، سيكون الملاط عند رقم هيدروجيني قريب من النقطة متساوية التكهرب الطبيعية وبالتالي يضمن استخدام كمية صغيرة من المشتت dispersant أن يكون هناك قرب بين النقطة متساوية التكهرب والرقم الهيدروجيني. هذا يؤدي إلى أحجام مسامية أكبر ومساحات سطح محددة أكبر لجسيمات التيتانيا. على سبيل المثال، يمكن أن تتراوح كمية المشتت من ٠,١ إلى ٥٪ بالوزن، على سبيل المثال من ٠,٣ إلى ٤٪ بالوزن أو من ٠,٥ إلى ٣٪ بالوزن، على سبيل المثال من ١ إلى ٢,٥٪ بالوزن.

على النقيض من ذلك، يضمن استخدام كمية أكبر من المشتت وجود فجوة أكبر بين النقطة متساوية التكهرب والرقم الهيدروجيني. هذا يؤدي إلى أحجام مسامية أصغر ومساحات سطح محددة أصغر لجسيمات التيتانيا. على سبيل المثال، يمكن أن تتراوح كمية المشتت من ٦ إلى ١٥٪ بالوزن، على سبيل المثال من ٧ إلى ١٣٪ بالوزن أو من ٨ إلى ١٢٪ بالوزن، على سبيل المثال من حوالي ٩ إلى ١٠٪ بالوزن.

التجفيف المتحكم فيه أثناء تحضير جسيمات التيتانيا المجففة من صل التيتانيا

في العملية وفقًا للاختراع، بمجرد توفير صل متكتل مناسب، يتم بعد ذلك إخضاع الصل لعملية تجفيف.

يمكن التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف وذلك للتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا المجففة الناتجة. بشكل مفضل، يتم التحكم في درجة الحرارة للتحكم في شكل الجسيم لجسيمات التيتانيا المجففة الناتجة.

تؤدي درجة حرارة التجفيف الأعلى إلى جسيمات حلقية (على شكل أنبوب حلقي) وتؤدي دؤجة حرارة التجفيف الأقل إلى جسيمات كروية الشكل أكثر.

في أحد النماذج، تتراوح درجة حرارة التجفيف من ٥٠ إلى ٣٥٠°م، على سبيل المثال من ٧٥ إلى ٣٢٥°م، أو من ١٠٠ إلى ٣٠٠°م.

يؤدي استخدام درجة حرارة تجفيف منخفضة إلى جسيمات كروية الشكل أكثر. على سبيل المثال، يمكن أن تتراوح درجة حرارة التجفيف من ٥٠ إلى ١٥٠°م، على سبيل المثال من ٧٥ إلى ١٤٠°م، أو من ١٠٠ إلى ١٢٥°م.

يؤدي استخدام درجة حرارة تجفيف عالية إلى جسيمات حلقية الشكل أكثر. على سبيل المثال، يمكن أن تتراوح درجة حرارة التجفيف من ١٦٠ إلى ٣٥٠°م، على سبيل المثال من ٢٠٠ إلى ٣٠٠°م، أو من ٢٢٠ إلى ٢٨٠°م.

بشكل مناسب، يمكن أن تكون عملية التجفيف عبارة عن تجفيف بالرذاذ أو تجفيف حراري . بشكل مفضل، تكون عملية التجفيف عبارة عن تجفيف بالرذاذ spray drying.

في أحد النماذج، يمكن أن يشتمل الصل كما تم تجفيفه على محتوى مواد صلبة يتراوح من ١٪ إلى ٣٥٪ وزن/وزن، على سبيل المثال من ٢ إى ٢٥٪ وزن/وزن أو من ٥ إلى ٢٠٪ وزن/وزن أو من ١٠ إلى ١٨٪ وزن/وزن.

بالتأكيد، إذا تقرر، عند استخدام العملية وفقًا للاختراع، عدم التحكم في شكل الجسيم باستخدام درجة حرارة التجفيف، فإنه يمكن استخدام أي عملية تجفيف معروفة. وهذه العمليات تتضمن التجفيف بالتجميد والتجفيف الحرراي والتجفيف بالرذاذ.

خطوات اختيارية

يمكن غسل جسيمات التيتانيا، ولكن هذا ليس ضروريًا. إذا كان يتم غسل الجسيمات، فإنه يمكن تنفيذ الغسيل لخفض مستوى الأملاح وبالتالي الموصلية. في أحد النماذج، يتم تنفيذ الغسيل لتوفير موصلية أقل من ٢ ميللي سيمنز/سم.

عندما ينخفض مستوى الأملاح (وبالتالي الموصيلة)، يزداد حجب الشحنات التي تمكّن من التعبير عن قوى التنافر وبالتالي إعادة التشكيل الحر للجسيمات ويتم السماح بتعبئة أكثر ضيقًا. وهذا يعني إمكانية تحقيق مساحة سطح أكبر. بالإضافة إلى ذلك، يبدو أن سلوك الصل للتحول إلى جل يقل عند خفض الموصلية، ويمكن أن تكون تركيزات أعلى للجسيمات محتملة.

لكن في نموذج آخر، لا يتم غسل الجسيمات.

مكونات اختيارية

بناءً على الاستخدام النهائي المنشود للتيتانيا، يمكن أن توجد مكونات أخرى أثناء تصنيع التيتانيا. يمكن دمج هذه المكونات، على سبيل المثال، في الصل قبل تجفيفه.

في أحد النماذج، يتم تضمين واحد أو أكثر من المكونات الحفزية النشيطة ، مثل التنجستن أو الفاناديوم، أثناء تصنيع جسيمات التيتانيا. هذه تجعل المنتج مناسبًا لوحدات الاختزال الحفزي، مثل وحدات الاختزال الحفزي الانتقائي selective catalytic reduction (SCR) للاستخدامات في التيار المتناوب والتيار الساكن.

في نموذج آخر، يتم تضمين واحد أو أكثر من مكونات المثبت الحراري، مثل السيليكا أو ceria (أكسيد السيريوم) أو lanthana (أكسيد اللانثانوم)، أثنا تصنيع جسيمات التيتانيا. هذه المكونات تساعد في ضمان أنه يمكن الحفاظ على مساحات السطح المحددة الكبيرة عند استخدام المنتج في التطبيقات التي تحدث فيه درجات الحرارة المرتفعة.

في نموذج آخر، يمكن استخدام واحد أو أكثر من عوامل القولبة، مثل كريان نانوية من اللثي بولي استرين polystyrene latex nano spheres (PSL). يمكن خلط الـ PSL أو أي عامل قولبة آخر مع الصل قبل التجفيف. بعد ذلك، يمكن معالجة الجسيم الناتج حراريًا لإزالة عامل القولبة لتكوين جسيمات مسامية بشكل عالي. تكون عوامل القولبة معروفة للمهرة في الفن ويتم توضيح استخدام عوامل القولبة، على سبيل المثال، في Nandiyanto et el، Chemical Engineering Journal 152 (2009) 293-296.

باستخدام عامل قولبة واحد أو أكثر، يمكن تزويد المنتجات التي يتم الحصول عليها بواسطة الاختراع بمستوى أعلى من المسام الداخلية.

الاستخدامات

يمكن استخدام الاختراع الحالي لتصنيع جسيمات التيتانيا مناسبة للاستخدام في العديد من التطبيقات، كما يتم التوضيح أكثر أدناه. بناءً على الاستخدام المنشود، سيكون الشخص الماهر قادرًا على تحديد خصائص التشكيل المرغوبة للتيتانيا، على سبيل المثال، من حيث الحجم المسامي و/أو شكل الجسيم، ويمكن بعد ذلك التحكم في طريقة التصنيع كما تم التوضيح أعلاه للحصول على الخصائص المرغوبة المذكورة.

يتمثل أحد الاستخدامات المفضلة للجسيمات في تصنيع منتجات المحفزات، على سبيل المثال يمكن استخدام الجسيمات كمادة حاملة لمحفز، لكن يمكن أيضًا مراعاة استخدامات نهائية أخرى مناسبة كما يتم التوضيح أدناه.

محفزات الانبعاثات

يمكن إنتاج جسيمات التيتانيا بطريقة تؤدي إلى أحجام مسامية كبيرة، ومن ثّم مساحات سطح كبيرة، عند تصور الاستخدامات النهائية التي تتضمن توفير التيتانيا كمادة حاملة حفزية، على سبيل المثال فيما يتعلق بمحفزات الانبعاثات.

يمكن استخدام جسيمات التيتانيا كمادة حاملة للمحفزات التي تُستخدم لخفض أو إزالة الغازات الضارة قبل الإطلاق للغلاف الجوي. تشتمل أمثلة الاستخدام على التطبيقات في الشبكات المتحركة على الطرق (مثل السيارات والدراجات النارية والشاحنات)؛ التطبيقات غير المتحركة على الطرق (مثل السك الحديدة والبحرية) والتطبيقات الثابتة (مثل محطات توليد الطاقة ومحارق النفايات).

تشتمل المحفزات التي يمكن توفيرها على جسيمات التيتانيا على الروثينيوم والروديوم والبالاديوم والإيريديوم والبلاتين والأوزميوم والحديد والكوبلت والنيكل والنحاس والفضة والفاناديوم والتنجستن والكروم والموليبدينوم. في هذه المجالات، يميل البلاتين والبالاديوم والفاناديوم لأن تكون مفضلة.

تستطيع هذه المحفزات أن تحوِّل أكاسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون واكاسيد الكبريت إلى مواد ضارة أقل. يتم أيضًا استخدام التنجستن، خاصةً في الاختزال الحفزي الانتقائي.

يكون الاختزال الحفزي الانتقائي (SCR) للغازات التي أساسها النيتروجين ممكنًا في وجود الأمونيا. تشتمل هذه الغازات التي أساسها النيتروجين على أكسيد النيتريك nitric oxide (NO)، وثاني أكسيد النيتروجين nitrogen dioxide (NO2) وأكسيد النيتروز nitrous oxide (N2O)؛ التي يكون لها آثار ضارة بيئيًا مثل المشاركة في الأوزون على سطح الأرض، وتوليد الأمطار الحمضية والاختباس الحراري. وتسبِّب أيضًا و/أو تفاقم القضايا الطبية مثل مشاكل التنفس.

يمكن تحقيق إزالة هذه الغازات عن طريق تمرير غازات الانبعاثات مع الأمونيا ammonia فوق المحفز مثل البلاتين platinum والفاناديوم vanadium.

لتحقيق الفعالية العالية، تكن مساحة السطح الكبيرة مطلوبة للسماح بأقصى تلامس للغاز مع لوحدة مساحة المحفز. التيتانيا والألومينا والزيوليت مواد حاملة حفزية شائعة تستطيع توفير مساحة السطح الكبيرة المذكورة.

توجد عمليتن تصنيع رئيسيتين وهما: (i) قرص عسل خزفي مشكل بالبثق مصنوع من التيتانيا أو الألومينا أو الزيوليت، مع المحفزات النشطة المختلطة في المادة الحاملة قبل التشكيل بالبثق و(ii) قرص عسل خزفي أو معدني، يتم غمسه بعد ذلك في ملاط يحتوي على التيتانيا والمحفزات النشيطة، الذي يتم بعد ذلك تجفيفه؛ وهذا يُعرف بطبقة تغليف رقيقة .

في أحد النماذج، توجد التيتانيا المسامية الحفزية على مادة حاملة. تشتمل أمثلة للمواد الحاملة على الزجاج والخزف والمعادن والبلاستيك والأسمنت والخرسانة والأسفلت والنسيج والورق. يمكن أن تكون المادة الحاملة مسامية أو غير مسامية. تشتمل أمثلة للمواد الحاملة المسامية على حصيرة من الألياف، أو الزيوليت أو طبقة رقيقة مسامية. يشير المصطلح "على مادة حاملة" إلى توفير التيتانيا المسامية الحفزية على جزء على الأقل من سطح المادة الحاملة. إذا كانت المادة الحاملة مسامية، فإن المصطلح "على مادة حاملة" يتضمن أيضًا إمكانية وجود التيتانيا المسامية الحفزية داخل بعض أو جميع مسام المادة الحاملة.

في أحد النماذج، يمكن استخدام جسيمات التيتانيا كمادة حاملة أو طبقة تغليف رقيقة لوحدات الاختزال الحفزي الانتقائي. في هذا النموذج، سيكون أمرًا مرغوبًا فيه تحضير جسيمات التيتانيا التي يكون لها أحجام مسامية كبيرة، لأن التيتانيا المسامية سوف تمنح مساحة سطح كبيرة بعد ذلك.

في هذا النموذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا بحيث يكون لها شكل حلقي لأن هذا الشكل يمكن أن تزويد نفسه بإنفاذية مُحسَّنة عند استخدامه في تطبيقات مثل وحدات الاختزال الحفزي الانتقائي (SCR) للاستخدامات في التيار المتناوب والتيار الساكن.

في نموذج آخر، عند تحضير الجسيمات، يمكن خلط صل التيتانيا مع المحفزات النشيطة قبل التجفيف بالرذاذ. في هذا النموذج، سيكون أمرًا مرغوبًا فيه تحضير جسيمات التيتانيا التي يكون لها أحجام مسامية كبيرة، لأن التيتانيا المسامية سوف تمنح بعد ذلك مساحة سطح كبيرة. وهذا سوف يؤدي إلى مادة مسامية ذات مساحة سطح كبيرة تتميز بنشاط حفزي. تشتمل هذه المحفزات النشيطة على الروثينيوم ruthenium والروديوم rhodium والبالاديوم palladium والإيريديوم iridium والبلاتين platinum والأوزميوم osmium والحديد iron والكوبلت cobalt والنيكل nickel والنحاس copper والفضة silver والفاناديوم vanadium والتنجستن tungsten والكروم chromium والموليبدينوم molybdenum.

في هذا النموذج الآخر، يتم تحضير جسيمات التيتانيا ذات الأحجام المسامية الكبيرة، لأن التيتانيا المسامية سوف تمنح مساحة سطح كبيرة بعد ذلك، ويتم خلط صل التيتانيا مع المركبات قبل التجفيف بالرذاذ الذي يساعد في الحفاظ على مساحة سطحه الكبيرة عند التعرض لدرجات الحرارة المرتفعة. في هذا الصدد، من المعروف أن التيتانيا المستخدمة للتشكيل بالبثق الخزفي أو كطبقات تغليف رقيقة يمكن أن تكون عُرضة لتقليل مساحة السطح نتيجة لدرجات الحرارة المرتفعة التي يتم عندها تحضير المحفزات. باستخدام مركبات معينة، يمكن تخفيف هذا التأثير. تشتمل هذه المركبات على أكسيد التنجستن tungsten (vi) oxide من مادة منتجة مثل ميتا تنجستات الأمونيوم ammonium metatungstate أو بارا تنجستات الأمونيوم ammonium paratungstate ، وأكسيد اللانثانوم lanthanum oxide من مادة مُنتِجة مثل هيكسا هيدرات نترات اللانثانوم lanthanum nitrate hexahydrate ، وأكسيد السيريوم cerium oxide من

مادة مُنتِجة مثل هيكسا هيدرات نترات السيريوم cerium nitrate hexahydrate، والسيليكا silica من مادة مُنتِجة مثل حمض السلسيليك . يمكن استخدام واحد أو أكثر من هذه المركبات. يمكن إضافة هذه المركبات إلى الصل قبل التجفيف بالرذاذ. يمكن دمجها مباشرةً قبل التجفيف بالرذاذ، أو يمكن إضافتها خلا أجزاء من عملية الكبريتات. على سبيل المثال، يمكن دمج ميتا تنجستات الأمونيوم في خطوة الترسيب لعملية الكبريتات.

يتمثل نموذج آخر في استخدام التيتانيا المسامية في تصنيع وحدات توليفة من مرشح جسيمات الديزل diesel particle filter (DPF)/ SCR. بهدف خفض حجم الوحدات، مع الحفاظ على الفعالية، يحاول المصنِّعون دمج هاتين الوحدتين في أنظمة التحكم في انبعاث الغازات. لكن، باستخدام التيتانيا التقليدية كمرشح، سوف ينشأ ضغط خلفي متزايد نتيجة للمسامية الضعيفة للبنية. سوف يسمح استخدام التيتانيا المسامية بتدفق الغاز خلال المرشح مع ضغط خلفي أقل لكن يحافظ على نسبة تلامس جيدة للغاز إلى المادة الصلبة.

في أحد نماذج الاختراع، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا للحصول على شكل حلقي لأن هذا الشكل يقدم إنفاذية مُحسَّنة لتدفق الغاز (DPF) ومساحة سطح محددة مُحسَّنة للاختزال الحفزي الانتقائي selective catalytic reduction (SCR).

بالإضافة إلى ذلك، يمكن تغليف التيتانيا بالسيليكا أو ما يشبهها لتوفير ثبات حراري محسن.

التحفيز الكيميائي

يمكن إنتاج جسيمات التيتانيا بطريقة تؤدي إلى أحجام مسامية كبيرة وبالتالي مساحات سطح كبيرة. يمكن أن يكون هذا مفيدًا عند تصور الاستخدامات النهائية التي تتضمن توفير التيتانيا كمادة حاملة حفزية، فيما يتعلق بالمحفزات الكيميائية على سبيل المثال.

تشتمل الأمثلة على إزالة الكبريت من الغازات في الصناعة النفطية بواسطة عملية كروز Claus، حيث تعمل خرزات التيتانيا المسامية كمحفز لتعزيز التحلل المائي لكبريتيد الكربونيل carbonyl sulphide وثاني كبريتيد الكربون carbon disulphide إلى كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulphide وثاني أكسيد الكربون carbon dioxide. تُعرف التيتانيا بأنها توفر معدل تحويل

مُحسَّن مقارنةً بالمحفزات التي أساسها الألومينا. في أحد النماذج، سوف تمنح التيتانيا المسامية تلامس مُحسَّن للغاز إلى المادة الصلبة وبالتالي تعزِّز عملية التحفيز الكيميائي مثل العملية كلوز.

في نموذج آخر، يمكن خلط التيتانيا المسامية مع مادة رابطة وبثقها لخلق حبيبات تيتانيا ذات مساحة سطح كبيرة للاستخدام كمحفز كيميائي أو مادة حاملة لمحفز كيميائي.

في نموذج آخر أيضًا، يمكن أن تخضع حبيبات التيتانيا المسامية أو مادة البثق عملية تشريب، حيث يمكن تشريب المعززات الحفزية مثل الموليبدينوم أو النيكل أو الكوبلت cobalt، إلخ، أو خليط منها، في مسام التيتانيا المسامية.

في نموذج آخر، يمكن استخدام إضافة مثبت حراري (مثل ميتا تنجستات الأمونيوم ammonium metatungstate أو بارا تنجستات الأمونيوم ammonium paratungstate ، وأكسيد اللانثانوم lanthanum oxide من مادة مُنتِجة مثل هيكسا هيدرات نترات اللانثانوم lanthanum nitrate hexahydrate ، وأكسيد السيريوم cerium oxide من مادة مُنتِجة مثل هيكسا هيدرات نترات السيريوم cerium nitrate hexahydrate، والسيليكا silica من مادة مُنتِجة مثل حمض السلسيليك silicic acid) لتحسين أداء المحفز عن طريق الحفاظ على مساحة سطح BET كبيرة عند درجات الحرارة المرتفعة.

نماذج التحفيز الضوئي Photocatalytic – التنظيف الذاتي Self Cleaning ، مضاد للبكتيريا Antibacterial ، تنقية الهواء Air purification

يمكن إنتاج جسيمات التيتانيا بطريقة تؤدي إلى أحجام مسامية كبيرة، ومن ثّم مساحات سطح كبيرة. يمكن أن يكون هذا مفيدًا عند تصور الاستخدامات النهائية التي تتعلق بالتحفيز الضوئي على سبيل المثال.

من المعروف أن TiO2 محفز ضوئي فعال وحميد. تقوم الفوتونات ذات الطاقة الأكبر من أو تساوي الفجوة النطاقية لـ TiO2 (٣,٢ فولت إلكتروني لطور الأناتاز) التي تصطدم ببلورة TiO2، بإمداد الطاقة لإلكترون الذي ينتقل بدوره من نطاق التكافؤ إلى نطاق توصيل غير مشغول.هذا يؤدي إلى أزواج من إلكترونات في نطاق التوصيل وثقوب إلكترونية موجبة في نطاق التكافؤ. وهذه بدورها يمكن أن تتفاعل بعد ذلك مع O2 لتكوين شق الهيدروكسيل hydroxyl radical لـ O2-

ومع H2O لتكوين شق الهيدروكسيل OH على الترتيب. تكون هذه الشقوق متفاعلة للغاية وسوف تحلل المادة العضويةorganic matter .

في أحد النماذج، يمكن توفير تيتانيا مسامية ذات مساحة سطح كبيرة، حيث سيؤدي هذا إلى المزيد من الأزواج والثقوب الإلكترونية في السطح وبالتالي سوف تكون محفزة ضوئيًا أكثر. يمكن استخدامها لأغراض التنظيف الذاتي عند دمجها في مواد مثل الطلاءات الخارجية، الخرسانة، البلاط، الواجهات الخزفية المشكلة بالبثق extruded ceramic fascias ، البلاستيك، النسيج، إلخ.

في نموذج آخر، يمكن توفير مادة تيتانيا مسامية لكنها ليست بحجم النانو (على سبيل المثال، ذات حجم جسيمي يبلغ ١ ميكرون أو أكثر)، التي سوف تؤدي إلى درجة أقل من تشتت الضوء / معامل انكسار أقل، السماح باستخدام التيتانيا المسامية للتنظيف الذاتي في الأنظمة الملونة مع وجود قوة تلوين أقل مقارنةً بالتيتانيا الصبغية.

في نموذج آخر، يمكن إضافة مواد إشابة أثناء إنتاج جسيمات التيتانيا. هذا يؤدي إلى تحسينات إضافية في الفعالية الحفزية في التيتانيا المسامية. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تغيّر مواد إشابة معينة الفجوة النطاقية وبالتالي يمكن أن تغيّر استجابة المحفز في أطوال موجية مختلفة للضوء. تشتمل أمثلة لمواد الإشابة على: (i) المعادن النفيسة: الذهب gold والنيكل nickel والنيتروجين nitrogen والبالاديوم palladium والبلاتين platinum والروديوم rhodium والفضة silver والقصدير tin والفاناديوم vanadium ، و(ii) الفلزات الكاتيونية cationic metals: الألومنيوم aluminium والسيريوم cerium والكروم chromium والكوبلت cobalt والنحاس copper والإربيوم erbium واليوروبيوم europium والجادولينيوم gadolimium والحديد iron و اللانثانوم lanthanum والمنجنيز manganese و الموليبدينيوم molybdenum والنيوديميوم neodymium والنيكل nickel والأوزميوم osmium والبراسوديميوم praseodymium والرنيوم rhenium والروثينيوم ruthenium والساماريوم samarium والفاناديوم vanadium والزنك zinc، و (iii) من غير الفلزات الغير أيونية anionic non-metals: الكربون carbon والفلور fluorine والنيتروجين nitrogen والفوسفور phosphorus والكبريت sulphur.

في أحد النماذج، يمكن خلط التيتانيا المسامية الحفزية مع مائع متفاعل وتعريضها للإشعاع باستخدام ضوء مرئي لتوفير تفاعل كيميائي لواحد أو أكثر من مكونات المائع المتفاعل. بعد ذلك، يمكن استخلاص التيتانيا المسامية الحفزية من المائع وإعادة تدويرها للاستخدام في جزء آخر للمائع المتفاعل. يمكن استخدام التيتانيا المسامية الحفزية بدلًا من المحفزات المعدنية العامة مثل الكوبلت والنيكل والنحاس والذهب والإيريديوم واللانثانوم والنيكل والأوزميوم والبلاتين والبالاديوم والروديوم والروثينيوم والفضة والسترونتيوم والإيتريوم والزركونيوم والقصدير.

في نموذج آخر، توجد التيتانيا المسامية الحفزية على مادة حاملة، ويمكن أن يتدفق المائع المتفاعل في تلامس مع المادة الحاملة والتركيبة، وعند تعريضها للإشعاع باستخدام الضوء، يوفر تفاعل كيميائي لواحد أو أكثر من مكونات المائع المتفاعل. في هذه الهيئة، يمكن تعريض التيتانيا المسامية الحفزية لتيار ثابت من المائع ولا يتطلب فصل التيتانيا المسامية الحفزية من المائع بعد إجراء التفاعل. على سبيل المثال، يمكن وضع التيتانيا المسامية الحفزية على مادة حاملة، على سبيل المثال، نظام عوادم السيارات، حيث يتم تجهيز نظام العوادم بمصدر ضوء مرئي أو الأشعة فوق البنفسجية UV light source ، مثل مصدر ضوء الألياف البصرية fiber optic light source أو مصدر ضوء LED light source. يمكن أن يوفر تعريض التيتانيا المسامية الحفزية للإشعاع أثناء تشغيل محرك السيارات تحلل المواد العضوية والمواد الملوثة المولدة في المحرك إلى مواد مقبولة بيئيًا.

في نموذج آخر، يمكن أن توجد التيتانيا المسامية الحفزية على سطح في تلامس مع المواد الملوثة أو الملوثات البيئية المختلفة، مثل الأتربة والشحم والمواد الملوثة والملوثات العضوية وغير العضوية الأخرى. يتم وضع التيتانيا المسامية الحفزية، بشكل اختياري في صورة صيغة تحتوي على التيتانيا المسامية الحفزية، على السطح ويتم تعريض السطح للإشعاع باستخدام الضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية بينما تلامس المواد الملوثة أو الملوثات السطح. عند التعرض للضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية، يصبح السطح "ذاتي التنظيف" لأنه يحلِّل أو يخمِّد المواد الملوثة أو الملوثات. على سبيل المثال، يمكن أن يشتمل الزجاج ذاتي التنظيف على غلاف شفاف أو نصف شفاف من التيتانيا المسامية الحفزية التي توضع على جانب واحد أو كلا جانبي الزجاج. بعد ذلك، يمكن أن

تتحلل المواد الملوثة التي تكون في تلامس مع السطح عند تعريض الزجاج للضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية.

في نموذج آخر، يمكن أن توجد التيتانيا المسامية الحفزية على سطح يتم تعريضه للميكروبات (مثل البكتيريا bacteria والفطريات fungi) و/أو الفيروسات viruses. عند التعريض للضوء المرئي visible light /الأشعة فوق البنفسجية، يمكن أن يكون هذا السطح "سطح مُطهِّر disinfecting surface " لأنه يدمر أو يخمِّد الميكروبات و/أو الفيروسات الموجودة على السطح. على سبيل المثال، يمكن أن تشتمل الأسطح في البيئات السكنية أو التجارية أو المستشفيات على غلاف من التيتانيا المسامية الحفزية التي يتم وضعها على السطح. بعد ذلك، يمكن إبادة الميكروبات و/أو الفيروسات الموجودة على السطح أو تخميدها عند تعريض السطح للضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية. تشتمل أمثلة للأسطح التي يمكن تحويلها إلى أسطح مطهرة على أسطح الكونترتوب والأرضيات والجدران والمقابض والمفاتيح الإلكترونية، ولوحات المفاتيح الصغيرة، والهواتف، وإطارات السرائر وأسطح الأدوات الطبية.

يمكن أيضًا وضع التيتانيا المسامية الحفزية على سطح لتوفير تطهير مؤقت للسطح. على سبيل المثال، يمكن إدخال التيتانيا المسامية الحفزية في تركيبة تنظيف. يمكن أن تكون تركيبة التنظيف في صورة سائل أو رغوة أو غسول. يمكن أن يتسبب وضع تركيبة التنظيف على سطح، يتبعه تعريض السطح للضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية في إبادة أو إخماد الميكروبات أو الفيروسات الموجودة على السطح. يمكن صياغة تركيبات التنظيف هذه للاستخدام على البشرة لتوفير منتج من منتجات العناية الشخصية المطهرة.

في نموذج آخر أيضًا، يمكن استخدام التيتانيا المسامية الحفزية في مواد مركبة التي تشتمل على المواد المركبة البوليمرية (مركبات البوليمر polymer) والأقمشة والمواد غير المنسوجة. على سبيل المثال، يمكم دمج التيتانيا المسامية الحفزية مع الألياف في الأقمشة النسيجية. يمكن أن توفر هذه الأقمشة تحلل المواد الملوثة التي تكون في تلامس مع القماش عند تعريضه للضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية، مما يؤدي إلى أقمشة ذاتية التنظيف self-cleaning و/أو ذاتية التطهير self-disinfecting.

يمكن أيضًا استخدام التيتانيا المسامية الحفزية لتنقية الهواء و/أو الماء. على سبيل المثال، يمكن خلط التيتانيا المسامية الحفزية مع الهواء أو الماء الملوث وتعريضها للإشعاع باستخدام للضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية. يمكن أن تتحلل المواد الملوثة في الهواء أو الماء إلى مواد متطايرة أو يتم فصلها بسهولة أكثر من الهواء أو الماء. على سبيل المثال، يمكن أن تتحلل المواد الملوثة التي تحتوي على مواد عضوية ومواد مهلجنة halogenated إلى ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide وأيونات هاليد halide ions ، التي يمكن فصلها بعد ذلك من الهواء أو الماء. في حالة تنقية الهواء، يمكن أن يؤدي أيضًا تحلل المواد الملوثة مثل NO و NO2 بشكل مستقل أو جماعي وVOCs إلى هواء أنقى والتحكم في الروائح في الهواء.

تحرير الدواء

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مجوفة، أو مسامية ذات مسام كبيرة الحجم، أو كروية ذات أسطح خشنة بشكل عالي. يمكن استخدام جسيمات التيتانيا هذه كمادة حاملة في نظام لإعطاء الدواء، حيث يتم تشريب المكون الفعال في الجسيم الفعال أوفي مسام الجسيم المسامي بشكل عالي.

تكون الجسيمات المسامية منخفضة الكثافة نموذجية لإعطاء الأدوية الرئوية بسبب شكلها الإيروديناميكي aerodynamic الذي يؤدي إلى قابلية تشتت رئوي جيدة.

في نموذج آخر، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مجوفة، أو مسامية ذات مسام كبيرة الحجم، أو كروية ذات أسطح خشنة بشكل عالي، ويتم تشريب هذه الجسيمات مع مكون فعال ثم تغليفها بغلاف قابل للتحلل، حيث يتحلل الغلاف عقب الإعطاء، على سبيل المثال القناة الهضمية GI. تشتمل أنواع الإعطاء على إطلاق فوري، وإطلاق سريع التأثر بالحرارة وإطلاق مقنن.

يشتمل نموذج آخر على تحضير جسيمات التيتانيا ذات حجم مسامي كبير بطريقة بموجبها يوجد أيضًا تشريب للماجنتيت، أو مادة أخرى يمكن الكشف عنها، في التيتانيا المسامية. بدلًا من ذلك، يتم تحضير جسيمات التيتانيا ذات الحجم المسامي الكبير، يتبعه كبسلة الماجنتيت magnetite (أو مادة أخرى يمكن الكشف عنها) بواسطة التجفيف بالرذاذ لصل التيتانيا مع الماجنتيت أو المادة

الأخرى التي يمكن الكشف عنها. تكون الجسيمات التي يتم تحضيرها بهذه الطريقة مناسبة للاستخدام كمسبارات داخل الأوعية لأغراض التشخيص مثل التصوير.

يتضمن نموذج آخر تحضير جسيمات التيتانيا ذات الأحجام المسامية الكبيرة و/أو جسيمات التيتانيا المجوفة و/أو جسيمات التيتانيا الكروية الخشنة بشكل كبير، بطريقة يتم فيها أيضًا تشريب المادة (المواد) الفعالة في التيتانيا المجوفة/المسامية/ذات السطح الخشن. يمكن استخدام هذه الجسيمات كنظام لإعطاء الدواء يُستخدم لكلٍ من الاستهداف الفعال وغير الفعال.

التعبئة القابلة للتحلل حيويًا Biodegradable

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مجوفة، أو مسامية ذات مسام كبيرة الحجم، أو كروية ذات أسطح خشنة بشكل عالي. يمكن استخدام جسيمات التيتانيا هذه كوسيلة لتحلل التعبئة حيويًا بعد فترة زمنية محددة مُسبقًا.

هذا يتضمن كبسلة الجسيم بمركب سوف يتحلل بشكل حفزي ضوئي على مدى فترة زمنية محددة مُسبقًا. بعد ذلك، وبمرور الوقت سوف يبدأ الجسيم المذكور في تحليل التعبئة التي يتم تضمينه فيها بالتحفيز الضوئي.

إشابة Nb للطلاءات الموصلة

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مجوفة، أو مسامية ذات مسام كبيرة الحجم. يمكن إشابة جسيمات التيتانيا هذه بالنيوبيوم. وفقًا لذلك، يمكن تعديل الطبيعة شبه الموصلة للتيتانيا، لذلك تصبح الجسيمات موصلة بدلًا من شبه موصلة. بعد ذلك، يمكن استخدام الجسيمات في الطلاءات الموصلة.

في هذا الصدد، يمكن خلق طلاءات موصلة أساسها هذه الجسيمات المشابة للاستخدام في شاشات العرض أو الصمامات الثنائية الباعثة للضوء العضوية. تُظهر جسيمات التيتانيا المسامية أو المجوفة ذات الحجم الجسيمي الكبير نسبيًا (قطرها أكبر من حجم النانو، على سبيل المثال ١ ميكرون أو أكثر) درجة منخفضة من تشتت الضوء مقارنةً بالتيتانيا المصنعة لخواصها الصبغية. ونتيجة لذلك، يمكن خلق طلاء شفاف يمكن استخدامه لأغراض العرض.

في أحد النماذج، يتم إنتاج جسيمات التيتانيا المسامية أو المجوفة بواسطة العملية وفقًا للاختراع والتي تم إشابتها بالنيوبيوم أثناء عملية الإنتاج. تُظهر هذه الجسيمات شفافية وموصلية ويمكن استخدامها في تطبيقات مثل معدات شاشات العرض أو الصمامات الثنائية الباعثة للضوء العضوية.

٥ الخلايا الشمسية الصبغية DSSCs Dye Sensitised Solar Cells

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم وبحيث تشتمل على مساحة سطح كبيرة.

تعني الخواص شبه الموصلة للتيتانيا، بالاشتراك مع مساحة السطح الكبيرة هذه والبنية المسامية بشكل عالي، أنه يمكن استخدام هذه الجسيمات كأغشية شبه موصلة في DSSCs (الخلايا ١٠ الشمسية الصبغية Dye Sensitised Solar Cells).

على سبيل المثال، يتم إنتاج التيار الكهربائي عند إثارة الجزيئات الصبغية من خلال تعريضها للضوء. تحوّل الجزيئات الصبغية المثارة الإلكترونات إلى نطاق التوصيل لمادة التيتانيا، التي تقوم بتوصيل الإلكترونات إلى مجمع حالي متصل بدائرة كهربائية ذات حمل. تمنح هذه البنية المسامية بشكل عالي للتيتانيا مساحة سطح كبيرة وبالتالي مستوى عالي من إمتصاص الجزيئات الصبغية ١٥ على بنية التيتانيا المسامية مما يؤدي بالتالي إلى فعالية متزايدة للخلايا.

في نموذج آخر، يمكن استخدام مادة التيتانيا المسامية كغشاء شبه موصل في DSSC مرنة. تكون المعالجة بدرجة حرارة منخفضة ممكنة بسبب تلامسات الجسيم الأساسي المُحسَّنة في الجسيمات المتجمعة، مما يؤدي بالتالي إلى موصلية كهربائية فعالة عبر الجسيمات. على سبيل المثال، يمكن خلق DSSC على ركيزة بلاستيكية مرنة تتطلب درجات حرارة منخفضة للمعالجة.

٢٠ في نموذج آخر أيضًا، يمكن إضافة صبغة مستثيرة للحساسية للاستخدام في DSSCs في البنية المسامية للتيتانيا أثناء تصنيع التيتانيا أو بعد الحصول على التيتانيا المجففة. لذلك، سيتم تزويد المادة قبل تحميلها بالصبغة، مما يؤدي إلى القضاء على العملية المطولة لصبغ الإلكترود عند تصنيع DSSCs. هذا سوف يقلل كلًا من زمن وتعقيد إنتاج الـ DSSC، ويحتمل زيادة إمتصاص الصبغة على المادة الحفزية، مما يُزيد بالتالي الفعالية المحتملة للخلية.

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات حجم مسام متحكم فيه.

في تطبيقات الـ DSSC، يمكن أن يكون مفيدًا لجسيمات التيتانيا أن يتم "ضبط" بنياتها المسامية بشكل محدد للاستخدام النهائي. في تطبيقات الـ DSSC، يشتمل الـ TiO2 على صبغة ممتصة على سطحه وكلما زادت الصبغة التي يمكن الوصول إليها بواسطة المحلول الإلكتروليتي، وكلما زاد التلامس مع الـ TiO2، صار تحول الإلكترون أفضل. لذلك، عن طريق ضبط نظام المسام (على سبيل المثال، من حيث عدد المسام، حجم المسام)، يمكن تحسين الفعالية المحتملة للخلية الشمسية.

الحماية من الأشعة فوق البنفسجية

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم وبحيث تكون ذات مساحة سطح كبيرة. بشكل مفضل، يكون قطر الجسيمات أكبر من حجم النانو، على سبيل المثال ١ ميكرون أو أكثر.

لأن هذه الجسيمات ذات حجم جسيمي كبير نسبيًا، مع الطبيعة المسامية البنيوية بشكل عالي، المماثلة لتلك للايروجيل، سيكون للجسيمات معامل انكسار منخفض. لذلك، يمكن استخدام الجسيمات لتوفير مادة، على سبيل المثال، طلاء، تتميز بخصائص الحماية من الأشعة فوق البنفسجية. ويمكن أن تكون المادة شفافة.

في هذا النموذج، يمكن تغليف التيتانيا المسامية بالسيليكا؛ وهذا سوف يمنع النشاط الضوئي لـ TiO2، ومن ثّم يصنع منتج ممتاز للحماية من الأشعة فوق البنفسجية.

يمكن استخدام هذه الجزيئات في منتجات العناية الشخصية وصيغ مستحضرات التجميل، مثل الواقيات من أشعة الشمس، والمرطبات، وكريمات الأساس الملونة، وأحمر الشفاه، وبلسم الشفاه، ومنتجات العناية بالقدمين والمراهم. يمكن أيضًا استخدام هذه الجسيمات في صيغ البناء والطلاءات، مثل في طلاءات السيارات، وطلاءات الخشب، وطلاءات المباني، وطلاءات الزجاج، مواد فرش الأرضيات، أسطح حمامات السباحة، والطلاءات الأسمنتية أو الخرسانية.

في أحد النماذج، يمكن تغليف جسيمات التيتانيا المسامية بالسيليكا لتوفير واقي من الأشعة فوق البنفسجية فعال للاستخدام في المواد البلاستيكية. على سبيل المثال، يمكن دمج الجسيمات المغلفة بالسيليكا في بوليمر، مثل الحاويات البلاستيكية، أو إطارات النوافذ أو ألواح الجدران الخشبية للمباني أو ما يشبهها، ويمكن أن توفر الوقاية للبوليمر من ضوء الأشعة فوق البنفسجية. وهذا سوف يؤدي إلى تحملية أكبر وعمر أطول للبلاستيكات المعرضة لضوء الأشعة فوق البنفسجية.

في نموذج آخر، يمكن كبسلة الجسيمات في السيليكا، على سبيل المثال يمكن خلط صل سيليكا ثابت بحجم النانو مع صل الـ TiO_2 قبل التجفيف. بعد ذلك، سيتم تجفيف الخليط بالرذاذ في ظروف لدعم الكبسلة؛ وهذا سوف يؤدي إلى خرزة تيتانيا مُكبسلة في السيليكا، بسبب انتقال جسيمات السيليكا بحجم النانو الأصغر إلى حافة القطيرة في عملية التجفيف بالرذاذ. وهذا سوف يوفر جسيم مُكبسل بالكامل في السيليكا وبالتالي يوفر جسيم له خصائص فعالة للوقاية من الأشعة فوق البنفسجية الذي يمكن استخدامه في أي حالة يكون فيها طلاء واقي من الأشعة فوق البنفسجية مطلوبًا.

في نماذج أخرى، يمكن إشابة مادة التيتانيا المسامية بالمعادن، مثل Fe وCr وMn وCe وNi وCu وSn وAl وPb وAg وZr وZn وCo وMo و W، أو بغير المعادن مثل B و C وN وP وAs وS وSe وTe وF وCl وBr و I. يمكن أن تسبِّب الإشابة بهذه العناصر زيادة في الخصائص الحفزية و/أو انخفاضًا في الخصائص الحفزية؛ لذلك يمكن زيادة خصائص الوقاية من الأشعة فوق البنفسجية. على سبيل المثال، يمكن استخدام الترسيب المشترك لإشابة المعادن الانتقالية إلى شبكة ثاني أكسيد التيتانيوم، حيث يتم إضافة مادة الإشابة إلى محلول كبريتات التيتانيا؛ هذا يتم ترسيبه بعد ذلك مُنتجًا التيتانيا المشابة. وهذا سوف يحسِّن بعد ذلك الوقاية من الأشعة فوق البنفسجية بسبب تغيير في الفجوة النطاقية لخفض التحفيز الضوئي.

في نموذج آخر، يمكن إخضاع التيتانيا المسامية للتحميص؛ وهذا سيحول بنية البلورة من بنية الأناتاز إلى بنية الروتيل. وهذا سيجعل بالتالي الجسيمات واقية بشكل أقل، حيث بنية الروتيل لثاني أكسيد التيتانيوم أقل وقاية من تلك لصيغة الأناتاز. بالتأكيد، يمكن أيضًا تحضير جسيمات تيتانيا الروتيل في الصل أولًا. يمكن أن يكون استخدام تيتانيا الروتيل مفيدًا في تطبيقات الوقاية من الأشعة فوق البنفسجية مثل تلك التطبيقات الموضحة أعلاه.

CICPs (صبغات ملونة غير عضوية معقدة Complex inorganic coloured pigments)

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم وبحيث تكون ذات مساحة سطح كبيرة.

يمكن استخدام مادة التيتانيا المسامية هذه كقاعدة لمواد CICP، وذلك لطبيعتها المسامية الكبيرة ومساحة سطحها الكبيرة.

على سبيل المثال، يمكن دمج قاعدة ثاني أكسيد التيتانيوم titanium dioxide مع واحد أو أكثر من الأيونات الفلزية metal ions ، مثل الأنتيمون أو الكروم أو النيكل أو المنجنيز أو الحديد أو النيوبيوم أو القصدير أو التنجستن أو الفاناديوم أو الزنك أو الكوبلت. بعد ذلك، يمكن تحميص الخليط لمنح صبغات عالية اللون highly coloured ، عالية الصفاء high chroma.

فصل الماء

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم.

في هذا النموذج، يمكن استخدام مادة التيتانيا المسامية كمادة حفزية لإنتاج الهيدروجين hydrogen والأكسجين oxygen بواسطة فصل الماء.

على سبيل المثال، يمكن أن يتحلل الماء الذي يحتوي على التركيبة الحفزية إلى هيدروجين وأكسجين بواسطة التحفيز الضوئي عند تعريض الماء للإشعاع باستخدام الضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية. بدلًا من ذلك، يمكن تنفيذ هذا التحلل في خلية كيميائية ضوئية تشتمل على أنود ضوئي يحتوي على أكسيد رباعي. يكون لاستخدام الخلية الكيميائية الكهربائية الضوئية الفائدة التي تتمثل في أنها تستطيع توفير تجميع منفصل للهيدروجين والأكسجين من الخلية.

بطارية أيون الليثيوم Lithium-Ion Battery

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم.

في هذا النموذج، يمكن استخدام مادة التيتانيا المسامية كإلكترود electrode في بطارية أيون الليثيوم lithium-ion battery ، بسبب طبيعتها المسامية العالية والملامسات الجيدة بين الجسيمات في الجسيم المتكتل. هذا يوفر نقل فعال لأيونات الليثيوم ونسبة تبادل أيوني مفضلة، التي سوف تؤدي إلى قيمة عالية من سعة الشحن/التفريغ وخصائص حركية جيدة. وهناك أيضًا مخاوف متعلقة بالسلامة أقل عن تلك المصاحبة لاستخدام بطاريات الإلكترود السالب الكربوني carbon negative التقليدية.

المستشعرات Sensors

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم وذات مساحة سطح كبيرة.

في هذا النموذج، يمكن استخدام الخصائص شبه الموصلة والحفزية للتيتانيا لاستشعار الغازات. لذلك، يمكن استخدام مادة التيتانيا المسامية كمادة استشعار.

تكون عملية الاستشعار بشكل رئيسي عبارة عن عملية سطح بين سطح الـ TiO_2 وجزيئات الغاز، لذلك أثبتت الجسيمات المسامية أنها مرشحات ممتازة بسبب بنيتها المسامية العالية ومساحة سطحها الكبيرة.

يمكن استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم كمستشعر غاز لأن الموصلية الكهربائية لثاني أكسيد التيتانيوم يمكن أن تتغير بناءً على التركيبة الكيميائية للبيئة. يمكن قياس المقاومة الكهربائية لجسيمات التيتانيا (أو مادة تحتوي على جسيمات التيتانيا) في البيئة ومقارنتها بالمقاومة الكهربائية في بيئة التحكم. يمكن أن يكون الفرق بين المقاومة المقاسة ومقاومة التحكم مرتبطًا بمقدار و/أو هوية الغاز في البيئة.

يمكن أن تشتمل أمثلة الغازات التي يمكن تحديدها و/أو قياسها على الهيدروجين، أول أكسيد الكربون carbon monoxide ، كبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide ، والماء، الأسيتون acetone ، الإيثانول ethanol والميثانول methanol. يمكن استخدام مستشعرات غاز gas sensors أساسها ثاني أكسيد التيتانيوم معينة في درجات الحرارة المنخفضة، بينما تكون مستشعرات أخرة مناسبة لدرجات الحرارة المرتفعة.

في نموذج آخر، يمكن إشابة التيتانيا المسامية بالمعادن مثل Al، و Pd، و Pt، و Nb، و Cr، و Pt، و Ta، و K و La، سوف تحسِّن هذه الإشابة انتقائية وحساسية جسيمات التيتانيا المسامية للاستخدام كمحلل غازي.

خلايا الوقود

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم وذات مساحة سطح كبيرة.

في هذا النموذج، بسبب مساحة السطح الكبيرة وخصصائصها شبه الموصلة، يمكن استخدام جسيمات التيتانيا المسامية كمادة حاملة لمحفز في خلية وقود، خاصةً في خلايا الوقود ذات غشاء التبادي البروتوني proton exchange membrane fuel cells (PEMFC).

تعمل PEMFC خلية وقود ذات غشاء تبادل بروتوني باستخدام وقود (عادةً الهيدروجين، لكن في بعض الحالات المركبات العضوية مثل الميثانول). تتكون خلية الوقود من أنود anode وكاثود cathode ومحلول إلكتروليتي electrolyte. يتكون الأنود من محفز (عادةً البلاتين)، وهذا يؤكسد oxidizes الوقود. تنتقل الجسيمات موجبة الشحنة خلال غشاء محلول إلكتروليتي لبوليمر polymer electrolyte بينما يجب أن تسير الإلكترونات سالبة الشحنة خلال دائرة خارجية إلى الكاثود؛ مما يؤدي بالتالي إلى توليد الكهرباء. يتكون الكاثود أيضًا من محفز (عادةً البلاتين platinum) لاختزال الجسيمات موجبة الشحنة إلى H2O.

يتم عادةً حمل محفزات البلاتين على مادة حاملة كربونية مسامية، لكن سوف تثبت جسيمات التيتانيا المسامية التي تم تصنيعها بواسطة العملية وفقًا للاختراع أنها وسط حامل فعال، بسبب مساحة سطحها الكبيرة وخصائصها الممتازة لنقل الإلكترونات. وسيكون لها أيضًا ثباتًا مُحسَّنًا مقارنة بالمواد الحاملة الكربونية.

تنقية الماء :

في أحد النماذج، يمكن تحضير جسيمات التيتانيا وفقًا للاختراع بحيث تكون مسامية ذات مسام كبيرة الحجم وذات مساحة سطح كبيرة. بشكل مفضل، يكون قطر الجسيمات أكبر من حجم النانو، على سبيل المثال ١ ميكرون أو أكثر.

في هذا النموذج، يعني المنتج المسامي بشكل عالي ذو مساحة السطح الكبيرة والحجم المسامي الكبير، بالاشتراك مع تركيبته الحفزية، أنه يمكن استخدام جسيمات التيتانيا المسامية في مجال تنقية الماء. لذلك، يمكن استخدام جسيمات التيتانيا كمادة لتنقية الماء.

على سبيل المثال، يمكن خلط جسيمات التيتانيا مع الماء الملوث وتعريضها للإشعاع باستخدام الضوء المرئي/الأشعة فوق البنفسجية. يمكن أن تتحلل المواد الملوثة في الماء إلى مواد متطايرة أو مواد يتم فصلها بسهولة أكثر من الماء. على سبيل المثال، يمكن أن تتحلل المواد الملوثة التي تحتوي على مواد عضوية ومواد مهلجنة إلى ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide وأيونات هاليد halide ions ، التي يمكن فصلها من الماء بعد ذلك.

تنشأ المشكلات الموجودة حاليًا باستخدام جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية nano titanium dioxide particles ، تكمن المشكلة في فصل الجسيمات النانوية من الماء. لكن، يمكن أن يكون لجسيمات التيتانيا المسامية التي تم تصنيعها وفقًا لعملية الاختراع حجم جسيمي أكبر من النانو، الأمر الذي سوف يجعل بالتالي ترشيح جسيمات الـ TiO2 من الماء أسهل وأكثر فعالية.

لكن، لا تزال الجسيمات تُظهر الخصائص المفيدة للتيتانيا النانوية، مثل مساحة السطح الكبيرة والنشاط الحفزي الضوئي العالي. لذلك، تكون الجسيمات فعالة مثل جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية إن لم تكن أكثر فعالية منها.

في هذا النموذج، يمكن إشابة جسيمات التيتانيا المسامية بالفلزات، مثل Fe وCr وMn وCe و Ni وCu وSn وAl وPb وAg وZr وZn وCo وMo و W، أو من غير الفلزات مثل B وC وN وP وAs وS وSe وTe وF وCl وBr و I. يمكن أن تسبِّب هذه الإشابة تغيير في الفجوة النطاقية وبالتالي زيادة في الخصائص الحفزية الضوئية، مما يُزيِد بالتالي فعالية استخدامها في أنظمة تنقية الماء.

الأمثلة

مثال ١

تم الحصول على صل تيتانيا أناتاز مركز عن طريق ترسيب مُنوّى ٦٪ تم تنفيذه وفقًا للطريقة الواردة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم تجفيف عينات من الصل حراريًا في (أ) ١٠٥°م و(ب) ٢٠٠°م.

تم اختبار مساحات السطح المحددة لكل عينة من العينات المجففة باستخدام الطريقة BET.

العينة	العينة المجففة حراريًا	
	١٠٥°م	٢٠٠°م
مساحة السطح المحددة BET (م٢/جم)	٢٨٠,٩	٣١١,٢

عند التكرار باستخدام درجات حرارة تجفيف أعلى، كانت الجسميات حلقية الشكل أكثر ولها مساحة سطح محددة أكبر.

مثال ٢

تم تحضير صل التيتانيا المركز باستخدام نوى روتيل Scarlino rutile nuclei نظيفة (تم غسلها وخالية من الأملاح، ٠,٥ ميللي سيمنز/سم). تم إنتاج الصل كما في الطريقة الموضحة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . في هذا الصدد، تم معالجة نوى Scarlino المغسولة ببتيد peptised إلى رقم هيدروجيني ١,٥، وتم إضافة ١٠٪ من حمض الستريك citric acid، وتم إضافة MIPA للوصول بالرقم الهيدروجيني إلى ٨، ثم تم غسل الجسيمات لتصبح < ٢ميللي سيمنز/سم.

بعد ذلك، تم تجفيف الصل المركز بالرذاذ بـ ١٧٪ عند درجة حرارة تبلغ ١١٠°م باستخدام مجفف الرذاذ المختبري Lab Plant Super 7.

تم اختبار مساحة السطح المحددة للعينة باستخدام الطريقة BET. تم قياس الحجم المسامي وحجم المسام باستخدام كلٍ من مقياس المسامية الزئبقي mercury وخطوط تساوي الحرارة للنيتروجين.

BET SSA (م٢/جم)	٨٧,٥٢
حجم مسامي كبير للزئبق (ميكرومتر)	١,٧٠١٨
حجم مسامي صغير للزئبق (نانومتر)	٢٣,١
حجم مسامي كبير للنيتروجين (نانومتر)	٤٠,٦٥
حجم مسامي صغير للنيتروجين (نانومتر)	١,٤
حجم مسام الزئبق (سم٣/جم)	٠,٣٦
حجم مسام النيتروجين (سم٣/جم)	٠,٣١

تم تنفيذ الفحص المجهري الإلكتروني SEM Scanning electron microscopy لتصوير جسيمات المنتج التي تم الحصول عليها. يتم توضيح الصورة التي تم الحصول عليها في شكل ١.

عند تكرار التجربة باستخدام درجات حرارة تجفيف أعلى، تصبح الجسميات حلقية الشكل أكثر وذات مساحة سطح محددة أكبر.

لذلك، يطبق الاختراع على مادة الروتيل toroidal والأناتاز anatase.

مثال ٣

تم الحصول على عدة منتجات مختلفة من صل التيتانيا المركز بواسطة الترسيب الذي تم تنفيذه وفقًا للطريقة الواردة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم الحصول على هذه المنتجات باستخدام مستويات مختلفة من التنوي عند الترسيب. كان لأحدها ترسيب مُنوّى بنسبة ١٪، وكان لأحدها ترسيب مُنوّى بنسبة ٢٪ وكان لأحدها ترسيب مُنوّى بنسبة ٦٪.

تم تجفيف العينات من كل منتج بالرذاذ باستخدام المجفف بالرذاذ المختبري LabPlant SD-05.

تم اختبار مساحات السطح المحددة لكل عينة من العينات المجففة باستخدام الطريقة BET.

تم قياس الحجم المسامي باستخدام مقياس المسامية الزئبقي، باستخدام مقياس المسامية Micromeritics AutoPore IV.

٪ التنوي عند الترسيب	١	٢	٣
BET SSA (م٢/جم)	٢١٩,٨	٢٦٩,١	٣١٤,٥
الحجم المسامي (نانومتر)	٩,٥	٦,٧	٤,٣

يمكن ملاحظة أنه باستخدام مستوى أقل من التنوي، كان الحجم المسامي (القطر) أكبر.

وهذا يؤكد ما حدده المخترعون الحاليون، تحديدًا أنه بالتحكم في مدى التنوي، وبالتالي بالتحكم في حجم المذيلة، يمكن التحكم في الحجم المسامي لجسيمات التيتانيا الناتجة، مع مستويات التنوي المنخفضة تؤدي إلى أحجام مسامية أكبر في جسيمات التيتانيا الناتجة.

وفقًا لذلك، يمكن الحصول على مجموعة مرغوبة من الخصائص في المنتج النهائي عن طريق التحكم المناسب في المتغيرات في عملية تصنيع التيتانيا.

تم أيضًا تشغيل المجهر الإلكتروني النافذ TEM Transmission electron microscopy لتصوير جسيمات المنتج التي تم الحصول عليها باستخدام ٦٪ تنوي عند الترسيب. يتم توضيح الصورة التي تم الحصول عليها في شكل ٢أ.

بعد ذلك، تم تشغيل المجهر الإلكتروني النافذ TEM لتصوير المذيلات التي تم إنتاجها بواسطة ترسيب الكبريتات عند مستويات تنوي تبلغ ٦٪ و ٢٪ و ١٪ و ٠,٥٪ و ٠,١٪. يتم توضيح الصور التي تم الحصول عليها في الأشكال ٢ب-٢و على الترتيب.

يمكن ملاحظة أنه يمكن الحصول على حجم مذيلات كبير يبلغ ١٥٠ نانومتر أو أكثر بمستوى تنوي يبلغ ٠,١٪ أو أقل. وبزيادة مستوى التنوي، ينخفض حجم المذيلات. لذلك، يمكن التحكم في حجم المذيلات. ونتيجة لذلك، يمكن التحكم في الحجم المسامي في جسيمات التيتانيا الناتجة.

كما تم التوضيح أعلاه، حدَّد المخترعون الحاليون أنه، عن طريق التحكم في حجم المذيلات، يمكن التحكم في الحجم المسامي في جسيمات التيتانيا الناتجة، وتؤدي المذيلات الأكبر إلى أحجام مسامية أكبر في الحجم المسامي في جسيمات التيتانيا الناتجة.

وفقًا لذلك، يمكن الحصول على مجموعة مرغوبة من الخصائص في المنتج النهائي عن طريق التحكم المناسب في المتغيرات في عملية تصنيع التيتانيا.

مثال ٤

تم الحصول على مدى من الملاط المركز بواسطة ترسيب مكلنبورج، وفقًا للطريقة الواردة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم استخدام مستوى تنوي ٦٪ عند الترسيب. تم معالجة ملاط التيتانيا ببتيد باستخدام عامل ببتيد لتحقيق مستويات مختلفة من الرقم الهيدروجيني (١,٥، و ٢، و ٣,٢٥، و ٤,٥، و ٥,٥). وتم استخدام حمض الهيدروكلوريك كعامل المعالجة ببتيد.

تم تحديد حجم التكتل للملاط باستخدام طريقة ترسيب الأشعة السينية على آلة Brookhaven (فرازة بالطرد المركزي قرصية للأشعة السينية BI-XDC).

الرقم الهيدورجيني من المعالجة ببتيد	٥,٥	٤,٥	٣,٢٥	٢	١,٥
حجم المنتج المتكتل في الملاط (نانومتر)	١٣١٩	٩٦٢	٩٥٧	٣٣	١٤

يمكن ملاحظة أنه عند رقم هيدروجيني قريب من النقطة متساوية التكهرب (الرقم الهيدروجيني ٥-٦)، يوجد تكتل أكثر ويتشتت الملاط بشكل أقل.

هذا يؤدي إلى أحجام مسامية أكبر. ويؤدي أيضًا إلى جسيمات ذات سطح خارجي خشن والتي تبدو "متنفشة". تم توضيح هذا باستخدام الفحص المجهري الإلكتروني.

في هذا الصدد، تم تنفيذ الفحص المجهري الإلكتروني (SEM) لتصوير جسيمات المنتج التي تم الحصول عليها. يتم توضيح الصور التي تم الحصول عليها في الأشكال ٣أ-٣هـ. شكل ٣أ يكون

الرقم الهيدروجيني ٥,٥، وشكل ٣ب يكون الرقم الهيدروجيني ٤,٥، وشكل ٣ج يكون الرقم الهيدروجيني ٣,٢٥، وشكل ٣د يكون الرقم الهيدروجيني ٢، وشكل ٣هـ يكون الرقم الهيدروجيني ١,٥.

يمكن ملاحظة أنه عند رقم هيدروجيني أقرب من النقطة متساوية التكهرب (الرقم الهيدروجيني ٥-٦)، يتم الحصول على أحجام مسامية أكبر ويكون للجسيمات سطح خارجي خشن وتبدو "متنفشة". عندما يصبح الرقم الهيدروجيني أبعد عن النقطة متساوية التكهرب، يتم الحصول على أحجام مسامية أصغر ويكون للجسيمات سطح خارجي أملس أكثر وتكون الجسيمات إما حلقية أو كروية.

مثال ٥

تم الحصول على مدى من الصل المركز بواسطة ترسيب مكلنبورج، وفقًا للطريقة الواردة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم استخدام مستوى تنوي ١,٨٪ عند الترسيب. تم تنفيذ المعالجة ببتيد إلى رقم هيدروجيني يبلغ ١,٥، وتم إضافة حمض الستريك (مشتت).

تم تحضير الصل بمستويات مختلفة من حمض الستريك (١٪ و ٢,٣٪ و٣٪ و١٠٪) كالمشتت، لمنح مدى من الصل بمستويات مختلفة من التكتل. بعد ذلك، تم إضافة MIPA للوصول بالرقم الهيدروجيني إلى ٨. بعد ذلك، تم ترك الجسيمات غير مغسولة أو تم غسلها (لتوفير موصلية < ٢ ميللي سيمنز/سم). ثم تم تجفيف الصل بالرذاذ باستخدام المجفف بالرذاذ المختبري LabPlant Super 7.

بعد ذلك، تم تحليل العينات المجففة لمساحة السطح بواسطة الطريقة BET والمسامية بواسطة كلٍ من مقياس المسامية الزئبقي وخطوط تساوي الحرارة للنيتروجين.

مستوى حمض الستريك (٪)	١	٢,٣	٣	١٠
الموصلية (ميللي سيمنز/سم -١)	٢٠,٦	٢١,١	١٩,٨	٢٠,٦
BET SSA (م٢/جم)	١٧٧,٨	١٧٩,٩	١٣٦	٧٥,٤
حجم مسامي كبير للزئبق	٢,٥٩٩	١,٩٣١٧	٢,٢٨٨٥	١,٥٧٠٣

(ميكرومتر)				
حجم مسامي صغير للزئبق (نانومتر)	١٤,٢	١٤,٢	١٣,١	١١,٢
حجم مسامي كبير للنيتروجين (نانومتر)	٣٩,٦	٤٢,٥	٣٣,٥	٢٦,٥
حجم مسامي صغير للنيتروجين (نانومتر)	٠,٦٧	٠,٦٧	٠,٦٦	٠,٦٤

مستوى حمض الستريك (٪)	١	٢,٣	٣	١٠
الموصلية (ميللي سيمنز/سم -١)	٢>	٢>	٢>	٢>
BET SSA (م٢/جم)	٢٤٨,٨	٢٥٤,١	٢٥٨	٢٣٩,٦
حجم مسامي كبير للزئبق (ميكرومتر)	١,٨١٤٢	١,٦٠٦٩	١,٥٩	١,٩١٧٨
حجم مسامي صغير للزئبق (نانومتر)	١٤,٩	١٣,٢	١١,٤	٨,٩
حجم مسامي كبير للنيتروجين (نانومتر)	٣٣,٥	٢٦,٧	٢١,١	١٤,٨
حجم مسامي صغير للنيتروجين (نانومتر)	٠,٨١	٠,٥٤	٠,٥٤	٠,٥٦

عند استخدام كميات أقل من المشتت، كانت النقطة متساوية التكهرب أقرب للرقم الهيدروجيني للملاط. وهذا أدى إلى تشتت أقل للملاط.

يمكن الملاحظة من النتائج أن هذا الاستخدام للكميات الأقل من المشتت (١٪ و ٢,٣٪) يؤدي إلى مساحات سطح كبيرة، في كلٍ من المنتجات المغسولة وغير المغسولة. يؤدي أيضًا استخدام كميات أقل من المشتت (١٪ و ٢,٣٪) إلى أحجام مسامية أكبر في الجسيمات، في كلٍ من المنتجات المغسولة وغير المغسولة.

توضح نتائج المسامية ثلاث مناطق أحجام مسامية متميزة:

> ١ ميكرومتر = التجاويف بين الجسيمات

٥-٢٠ نانومتر = المسام داخل الجسيمات (بين المذيلات)

~٠,٦نانومتر = المسام داخل المذيلات

يخفِّض غسل الجسيمات مستوى الأملاح وبالتالي الموصلية. عندما يتم خفض مستوى الأملاح (وبالتالي الموصلية)، توجد شحنات أقل تسبِّب التنافر بين الجسيمات وبالتالي يمكن أن تتراكم الجسيمات معاً بشكل وثيق. بالإضافة إلى ذلك، يتم ترك الفجوات التي تم ملؤها مُسبقًا بالأملاح. وهذا يعني أنه يمكن تحقيق مساحة سطح أكبر.

بالإضافة إلى ذلك، يبدو أن سلوك التحويل إلى جل للصل ينخفض عند خفض الموصلية، ويمكن أن تكون تركيزات أعلى للجسيمات في الصل ممكنة.

مثال ٦

تم تحضير مدى من الصل باستخدام عملية بلومنفلد بنسبة هبوط تبلغ ٣٠:٧٠ وزمن هبوط يبلغ ١٠ دقائق لإعطاء حجم مذيلة شكلي يبلغ ٢٣ نانومتر. تم تحضير واحد من الصل بالطريقة القياسية الموضحة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم إشابة صل آخر بـ ١٠٪ من WO3 في صورة ميتا تنجستات الأمونيوم عند الترسيب، ثم معالجته وفقًا للطريقة الموضحة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم تحضير الصل الآخير بإضافة ١٠٪ من السيليكا في صورة حمض السلسيليك؛ تم إضافته بعد مرحلة المعالجة ببتيد، عن طريق إمرار سيليكات الصوديوم خلال عمود التبادل الأيوني لإنتاج حمض السلسيليكsilicic acid ، بعد ذلك تم تحضير الصل كما في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ .

بعد ذلك، تم تجفيف الصل بالرذاذ باستخدام المجفف بالرذاذ المختبري Lab Plant Super 7.

تم تنفيذ الفحص المجهري الإلكتروني (SEM) لتصوير جسيمات المنتجات المُشابة. يتم توضيح الصورة التي تم الحصول عليها في الشكلين ٤أ-٤ب. شكل ٤أ ١٥٪ من السيليكا، وشكل ٤ب ١٠٪ من WO3.

٥ تم بعد ذلك تحميص عينات التيتانيا المسامية المجففة بالرذاذ في درجة حرارة تبلغ ٥٠٠°م لمدة ٥ ساعات، ويوم واحد، و ٣ أيام و ٧ أيام. بعد ذلك، تم قياس مساحات السطح المحددة للعينات المحمصة بواسطة الطريقة BET.

	BET SSA بعد التحميص في درجة حرارة ٥٠٠°م (م٢/جم)				
المتغير	التحكم	٥ ساعات	يوم واحد	٣ أيام	٧ أيام
القياسي	٣٠١,٣	٨٤,٨	٧٧,٧	٧٠,٥	٦٥,٣
Std + ١٠٪ من WO3	٢٥٧,٧	١١٣,٦	١١٢,٥	١٠٢,٠	١٠٠,٤
Std + ١٥٪ من SiO2	٢٧٨,١	٢٦٥,٢	٢٦٢,٨	٢٥٧,٢	٢٥٥,٤

يمكن ملاحظة أن استخدام مواد الإشابة تؤدي إلى ثبات حراري مُحسن. على وجه التحديد، يؤدي استخدام مادة الإشابة SiO2 إلى منتج حيث تكون الجسيمات ثابتة بشكل كافي للاحتفاظ ١٠ بمساحات سطحها الكبيرة حتى بعد التحميص في درجة حرارة عالية لفترات زمنية طويلة.

مثال ٧ : تم تحضير مدى من الصل باستخدام طريقة مكلنبورج بمستوى تنوي ٦٪ عند الترسيب. تم تحضير الصل بالطريقة القياسية وتخفيفه إلى مستويات مختلفة لإنتاج صل به مدى من محتوى المواد الصلبة (١٪، و١٠٪، و ١٧٪ و ٢٥٪ وزن/وزن من المواد الصلبة).

بعد ذلك، تم تجفيف الصل بواسطة المجفف بالرذاذ المختبري Lab Plant، وتم قياس الحجم الجسيمي بواسطة طريقة حيود الليزر باستخدام أداة Malvern Instruments Ltd MasterSizer.

تركيز تيار تغذية المجفف (وزن/وزن ٪)	١٪	١٠٪	١٧٪	٢٥٪
الحجم الجسيمي (ميكرومتر) Malvern	٣,٠٥	٦,٧٥	٨,٥٩	١٠,١٧

لذلك، يمكن ملاحظة أنه يمكن التحكم في الحجم الجسيمي عن طريق التحكم في محتوى المواد الصلبة لتيار تغذية المجفف بالرذاذ، تؤدي محتويات المواد الصلبة الأعلى إلى جسيمات أكبر.

تم تبديل درجة حرارة الدخول إلى المجفف (١١٠°م، ١٥٠°م، ٢٠٠°م، ٢٥٠°م) للوصول إلى تأثير درجة حرارة التجفيف هذه على الصل الذي به ١٪ من المواد الصلبة، و ١٠٪ من المواد الصلبة، و ١٧٪ من المواد الصلبة.

تم تنفيذ الفحص المجهري الإلكتروني (SEM) لتصوير جسيمات المنتجات المجففة التي تم الحصول عليها. يتم توضيح الصور التي تم الحصول عليها في الأشكال ٥أ-٥د (المواد الصلبة بنسبة ١٪)، الأشكال ٦أ-٦د (المواد الصلبة بنسبة ١٠٪) والأشكال ٧أ-٧د (المواد الصلبة بنسبة ١٧٪).

في كل حالة، الصورة أ تكون بعد التجفيف في درجة حرارة تبلغ ١١٠°م، والصورة ب تكون بعد التجفيف في درجة حرارة تبلغ ١٥٠°م، والصورة ج تكون بعد التجفيف في درجة حرارة تبلغ ٢٠٠°م، والصورة د تكون بعد التجفيف في درجة حرارة تبلغ ٢٥٠°م.

لذلك، يمكن ملاحظة أنه يمكن التحكم في شكل الجسيم بواسطة درجة حرارة دخول المجفف بالرذاذ. توفر درجة حرارة الدخول الأقل جسيمات كروية أكثر (التي يمكن أن تكون مجوفة)، بينما تؤدي درجة الحرارة الأكبر إلى تكوين جسيمات حلقية (شكل أنبوب حلقي).

مثال ٨

تم الحصول على صل تيتانيا مركز بواسطة الترسيب الذي تم تنفيذه وفقًا للطريقة الواردة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ .

كانت العينات المستخدمة من ترسيب ملكنبورج المُنوّى ٦٪، التي تم معالجتها ببتيد إلى رقم هيدروجيني يبلغ ١,٥، وتم إضافة ١٠٪ من حمض الستريك، وتم غسل MIPA المتعادلة و CFF إلى < ٢ ميللي سيمنز/سم.

بعد ذلك، تم تجفيف الصل بالرذاذ بواسطة المجفف بالرذاذ Lab Plant Super 7 مقياس المختبر، لتكوين جسيمات كروية مسامية. كان الصل بتركيز مواد صلبة يبلغ ١٧٪ وزن/وزن، وتم تجفيفه بالرذاذ في درجة حرارة تبلغ ١١٠ْ م.

بعد ذلك، تم تشتيت الجسيمات المجففة في الماء بتركيز يبلغ ١٠٠ جم/لتر.

ثم تم تفريز المشتت الناتج لمدة ٣٠ دقيقة باستخدام خلاط Silverson عالي القص. تم قياس الحجم الجسيمي باستخدام أداة حيود الليزر MasterSizer لشركة Malvern Instruments Ltd. تم اخذ القياسات قبل التفريز (صفر دقيقة)، وأثناء التفريز (في ١٠ دقائق و ٢٠ دقيقة) وبعد التفريز (في ٣٠ دقيقة).

زمن التفريز	صفر دقيقة	دقائق	٢٠ دقيقة	٣٠ دقيقة
d (v، ٠,١) ميكرومتر	٢,٢٤	١,٩٩	١,٩٥	١,٩٨
d (v، ٠,٥) ميكرومتر	٦,٥٥	٦,٠٩	٥,٩٨	٥,٧٩
d (٤، ٣) ميكرومتر	٨,٠٥	٦,٨٩	٦,٥٥	٦,١٨
d (v، ٠,٩) ميكرومتر	١٤,٦٤	١٢,٦٤	١١,٩	١٠,٨١
الحجم الجسيمي الشكلي ميكرومتر	٧,٩٩	٧,١٥	٧,١٣	٧,٠٢

هذا يوضح أن الجسميات التي تم الحصول عليها مستقرة للغاية تحت قوى القص العالية.

بعد ذلك، تم تكرار التجربة لكن مع الجسيمات المجففة بالرذاذ حراريًا عند درجة حرارة ٥٠٠°م لمدة ٧ أيام قبل التفريز، لتقييم ما إذا كان تم الحفاظ على استقرار الجسيمات بعد المعالجة الحرارية.

مرة أخرى، تم قياس الحجم الجسيمي باستخدام أداة حيود الليزر MasterSizer لـ Malvern Instruments Ltd. تم أخذ القياسات قبل التفريز (صفر دقيقة)، وأثناء التفريز (في ١٠ دقائق و ٢٠ دقيقة) وبعد التفريز (في ٣٠ دقيقة).

زمن التفريز	صفر دقيقة	١٠ دقائق	٢٠ دقيقة	٣٠ دقيقة
d (٧، ٠,١) ميكرومتر	٢,٦٤	٢,٩٦	٢,٣٤	٢,٣٠
d (٧، ٠,٥) ميكرومتر	٦,٦٤	٧,٤٦	٦,٠١	٥,٧٨
d (٤، ٣) ميكرومتر	٨,٠٣	٨,٨٥	٦,٩٥	٦,٦٥
d (٧، ٠,٩) ميكرومتر	١٤,٧٠	١٦,٠٢	١١,٨٥	١١,٣٢
الحجم الجسيمي الشكلي ميكرومتر	٧,٩٢	٩,١٦	٧,٠٥	٦,٩٤

يمكن ملاحظة أن الجسميات تظل مستقرة للغاية تحت قوى القص العالية حتى بعد المعالجة الحرارية.

يكون استقرار الخلط بالقص العالي مهمًا لمنبئ المناعة وسوف يشير إلى المقاومة الجيدة للإجهاد الميكانيكي، بما في ذلك القوى الضاغطة مثل تلك ضمن تركيبات المحفز. يمكن أن تكون هذه المناعة، على سبيل المثال، مهمًا في الاستخدامات النهائية المتعلقة بالتحفيز، وخاصةً حيث يكون التشكيل بالبثق مطلوبًا في تصنيع منتج المحفز، مثل في SCR و SCR/DPF مؤتلف.

مثال ٩

تم الحصول على بيانات بلين، التي تقارن الجسيمات الحلقية التي تم الحصول عليها بواسطة الاختراع والجسيمات الكروية التي تم الحصول عليها بواسطة الاختراع، بواسطة اختراع تم تنفيذه وفقًا لـ BS4359: Part 2: 1982.

تم الحصول على كلا العينتين من مثال ٧.

كانت العينة الحلقية هي العينة التي تم تجفيفها بالرذاذ بتركيز يبلغ ١٠٪ وزن/وزن من المواد الصلبة وتم تجفيفها بالرذاذ عند درجة حرارة ٢٥٠°م (أي، المنتج الموضح في شكل ٦د).

كانت العينة الكروية هي العينة التي تم تجفيفها بالرذاذ بتركيز يبلغ ١٠٪ وزن/وزن من المواد الصلبة وتم تجفيفها بالرذاذ عند درجة حرارة ١١٠°م (أي، المنتج الموضح في شكل ٦أ).

العينة	الحلقية	الكروية
مسامية بلين	٠,٧٢٠	٠,٦٨٨
اختبار بلين – سم٢/جم	٢١١٨٠	١٩٨٦٩
SG (بكنومتر) – جم/سم٣	٣,٠٨	٢,٩٨

يمكن ملاحظة أن الجسيمات الحلقية التي تم الحصول عليها بواسطة الاختراع حسَّنت المسامية مقارنةً بالجسيمات الكروية التي تم الحصول عليها بواسطة الاختراع.

هذا يوضح أنه يمكن تنفيذ عملية الاختراع بطريقة لضمان الحصول على الجسيمات حلقية الشكل عند تصور التطبيقات النهائية التي تتطلب إنفاذية جيدة. وهذا يمكن أن يكون، على سبيل المثال، الحالة في الاستخدامات النهائية مثل SCR و SCR/DPF مؤتلف.

مثال ١٠ : تم الحصول على منتجات صل التيتانيا المركزة بواسطة الترسيب الذي تم تنفيذه وفقًا للطريقة الواردة في الطلب الدولي ٢٠١١/٠٣٣٢٨٦ . تم الحصول على هذه المنتجات بواسطة طريقة بلومنفلد باستخدام نسب الهبوط المختلفة. يكون لكل منها ١٠ دقائق زمن هبوط.

تم قياس حجم المذيلات لصل التيتانيا بواسطة محلل الحجم الجسيمي بالطرد المركزي قرصية CPS.

تم تجفيف العينات من كل منتج بالرذاذ باستخدام مجفف بالرذاذ المختبري LabPlant SD-05. تم اختبار مساحات السطح المحددة لكل من العينات المجففة باستخدام الطريقة BET. تم قياس

الحجم المسامي باستخدام قياس المسامية الزئبقي، باستخدام مقياس المسامية Micromeritics AutoPore IV.

لوحظ في هذه التجارب أنه بتغيير نسبة الهبوط، يمكن التحكم في حجم المذيلات وبالتالي يمكن التحكم في الحجم المسامي. في هذا الصدد، عند زيادة نسبة الهبوط من ٣٠:٧٠ لتصل إلى ١٠:٩٠، يزداد حجم المذيلات، ويزداد الحجم المسامي، وتزداد مساحة السطح.

نسبة الهبوط	١٠:٩٠	٣٠:٧٠
حجم المذيلة (نانومتر)	٥٦,٧	٢٢,١
الحجم المسامي (نانومتر)	٢٣,٤	٣,٦
SSA (م٢/جم)	١٧٠,١	٢٩٥,١

تبيّن النتائج المذكورة في الجدول أعلاه بوضوح أن تغيير نسبة الهبوط له تأثير كبير: تغيير نسبة الهبوط من ١٠:٩٠ إلى ٣٠:٧٠ يخفِّض حجم المذيلات بعامل أكبر من ٢,٥، وبالتالي يؤدي إلى أحجام مسامية أصغر بشكل كبير وبالتالي قيم مساحة سطح محددة أكبر.

وفقًا لذلك، يمكن الحصول على مجموعة مرغوبة من الخصائص في المنتج النهائي بواسطة التحكم المناسب في المتغيرات في عملية تصنيع التيتانيا. على سبيل المثال، إذا كانت الأحجام المسامية أصغر (و SSA أكبر) مرغوبة في المنتج، يمكن اختيار نسبة هبوط أقل.

عناصر الحماية

١- عملية لإنتاج جسيمات تيتانيا titania particles، تشتمل العملية على:

توفير صل تيتانيا titania sol ؛

وتجفيف صل التيتانيا titania لتوفير جسيمات تيتانيا titania particles مجففة؛

حيث تتميز العملية بالتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا titania particles المجففة من خلال تطبيق واحد أو أكثر من المعايير التالية:

(أ) يتم إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide يتم الحصول عليه باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات sulphate ، حيث يتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب؛

(ب) يتم إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات sulphate ، ويتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا للتأثير على مدى تكتل محلول التيتانيا titania ؛

(ج) يتم إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات sulphate ، ويتم تجفيف محلول التيتانيا titania باستخدام الحرارة ويتم التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف، وحيث أن حجم المزيلات المتشكلة أثناء الترسيب يتم التحكم فيه من خلال استخدام (أ) ترسيب ميكلينبرج Mecklenburg بمستوى تنوية من ٠,١ إلى ١٥% بالوزن، أو (ب) ترسيب بلومينفيلد Blumenfeld بنسبة سقوط من ٥٠:٥٠ إلى ١:٩٩.

٢- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم التحكم في الحجم المسامي لجسيمات التيتانيا titania particles المجففة عن طريق تطبيق واحد أو أكثر من المعايير التالية:

(أ-i) يتم إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxideيتم الحصول عليه باستخدام خطوة ترسيب في عملية كبريتات sulphate ، ويتم التحكم في حجم المذيلات المشكلة أثناء الترسيب؛

(أ-ii) يتم إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide ويتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا للتأثير على مدى تكتل محلول التيتانيا titania .

٣- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم التحكم في شكل جسيمات التيتانيا titania particles المجففة عن طريق تطبيق المعايير التالية:

(ب-i) يتم تجفيف محلول التيتانيا titania باستخدام الحرارة ويتم التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف.

٤- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم تطبيق اثنين أو أكثر من المعايير من (أ) إلى (ج).

٥- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم تطبيق كافة المعايير الثلاثة من (أ) إلى (ج).

٦- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم تطبيق كافة المعايير الثلاثة من (أ) إلى (ج)، كما يتم أيضًا التحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا titania particles المجففة من خلال تطبيق المعايير التالية: (د) يتم إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxideويتم التحكم في الرقم الهيدروجيني pH للملاط للتأثير على مدى تكتل محلول التيتانيا titania .

٧- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم دمج واحد أو أكثر من المكونات الحفزية النشطة أثناء تصنيع جسيمات التيتانيا titania particles .

٨- العملية وفقًا لعنصر الحماية ١، حيث يتم دمج واحد أو أكثر من مكونات المثبت الحراري أثناء تصنيع جسيمات التيتانيا titania particles .

٩- عملية لإنتاج جسيمات التيتانيا titania particles ، حيث تشتمل العملية على:

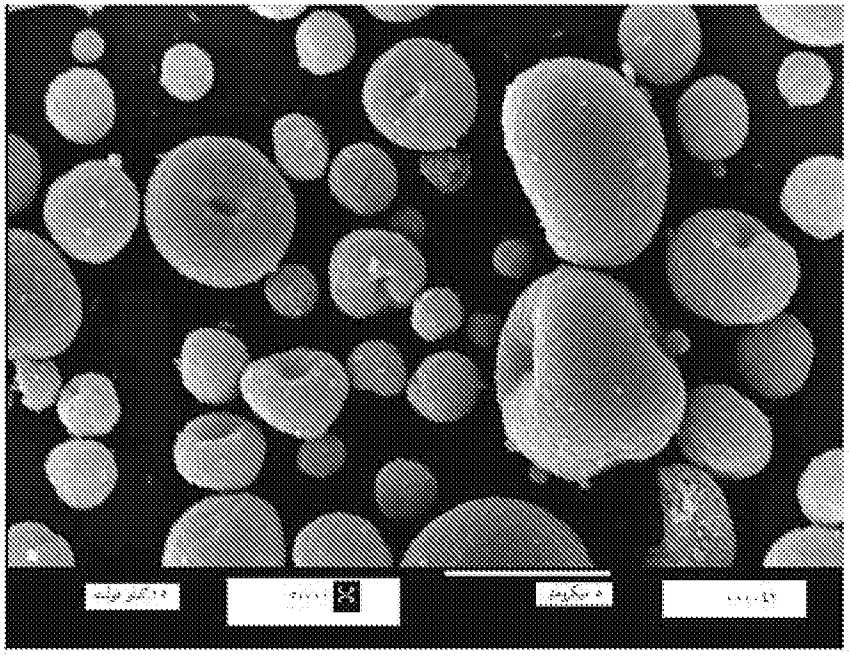
توفير صل تيتانيا titania sol ؛

وتجفيف الصل بالرذاذ لتوفير جسيمات تيتانيا titania particles مجففة؛

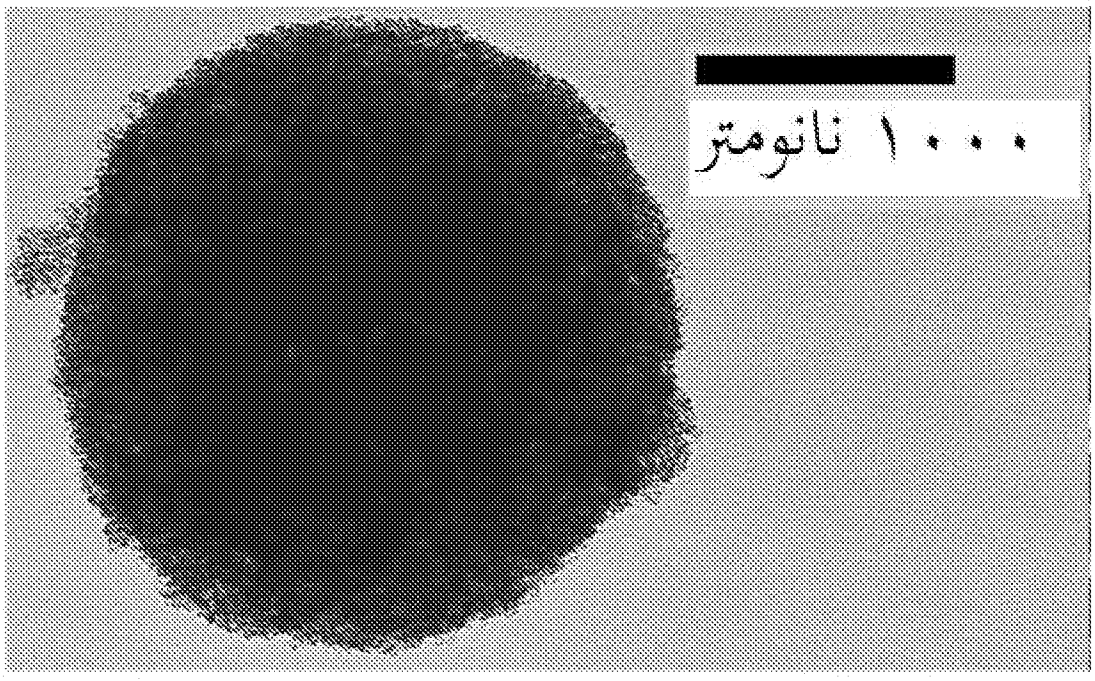
حيث تتميز العملية بالتحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا titania particles المجففة عن طريق: إنتاج محلول التيتانيا titania من ملاط يحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم Titanium dioxide الذي يتم الحصول عليه باستخدام خطوة الترسيب في عملية الكبريتات sulphate ويتم التحكم في النقطة متساوية التكهرب للملاط لتساوي ٣ وحدات رقم هيدروجيني pH أو أكثر من الرقم الهيدروجيني pH للملاط، عن طريق إضافة مشتت، لخفض مدى تكتل محلول التيتانيا titania ؛ وحيث يتم التحكم في حجم المذيلات المتكونة أثناء الترسيب من خلال استخدام (أ) ترسيب ميكلينبرج Mecklenburg بمستوى تنوية من ٠,١ إلى ١٥% بالوزن، أو (ب) ترسيب بلومينفيلد Blumenfeld بنسبة سقوط من ٥٠:٥٠ إلى ١:٩٩.

١٠- العملية وفقًا لعنصر الحماية ٩، حيث يتم ضبط النقطة متساوية التكهرب للتيتانيا لتساوي ٤ وحدات رقم هيدروجيني pH من الرقم الهيدروجيني pH للملاط، عن طريق إضافة مشتت، وذلك لخفض مدى تكتل محلول التيتانيا titania .

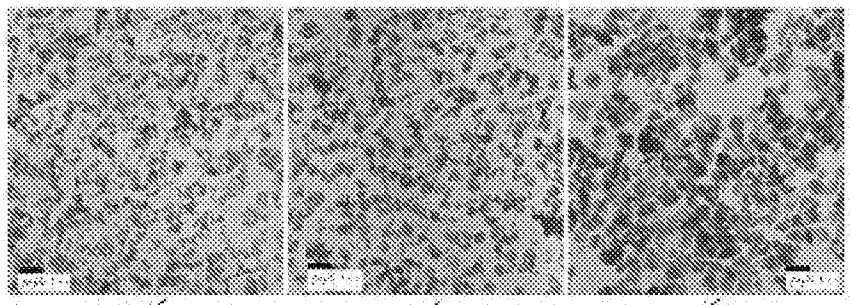
١١- العملية وفقًا لعنصر الحماية ٩، حيث يتم أيضًا التحكم في تشكيل جسيمات التيتانيا titania particles المجففة عن طريق التحكم في درجة الحرارة المستخدمة أثناء خطوة التجفيف بالرذاذ التي يتم التحكم فيها.



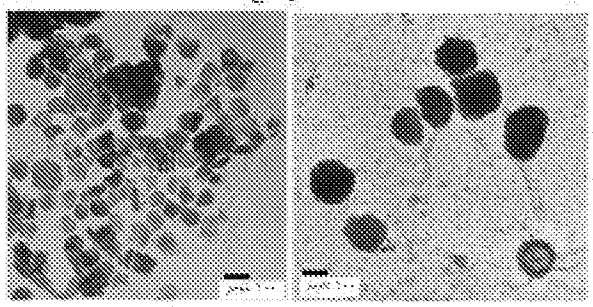
شكل ٦



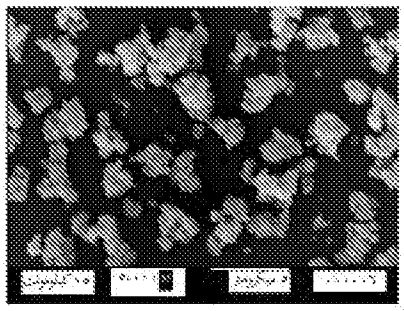
شكل ٢أ



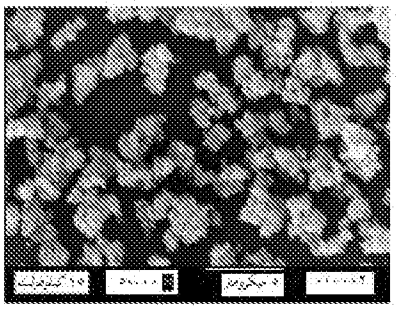
شكل ٢ب　　شكل ٢ج　　شكل ٢د



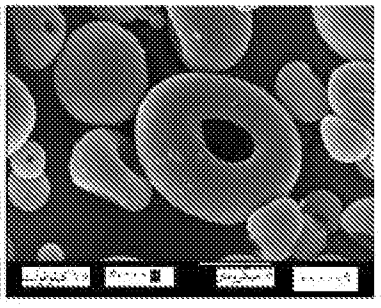
شكل ٢هـ　　شكل ٢و



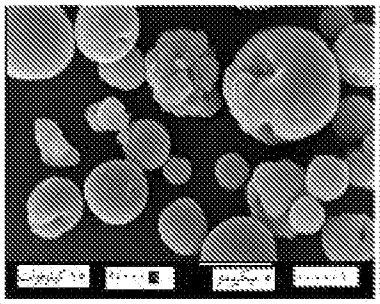
شكل ٣ب



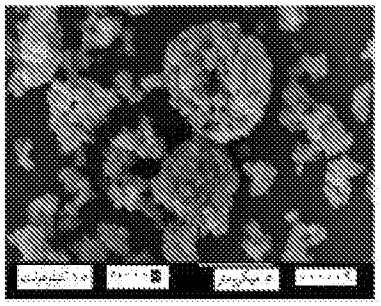
شكل ٣أ



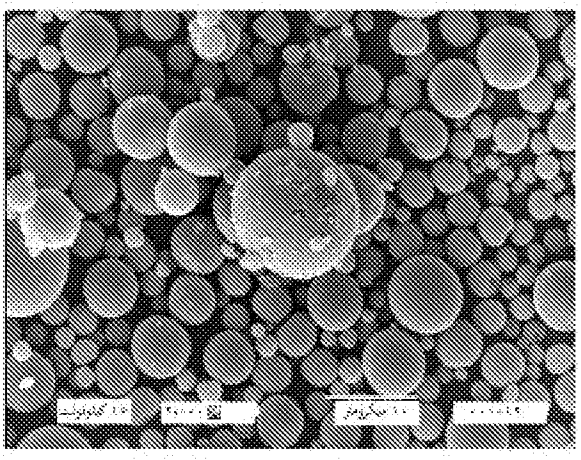
شكل ٣د



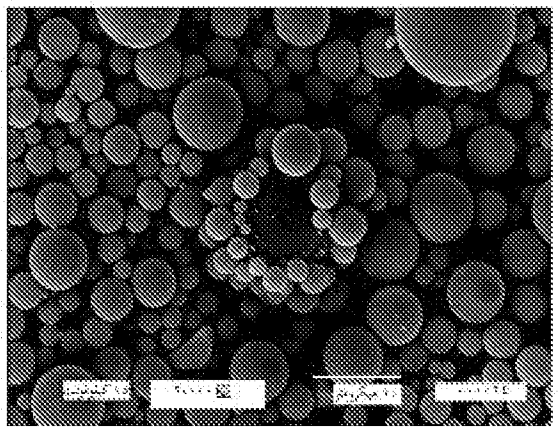
شكل ٣ج



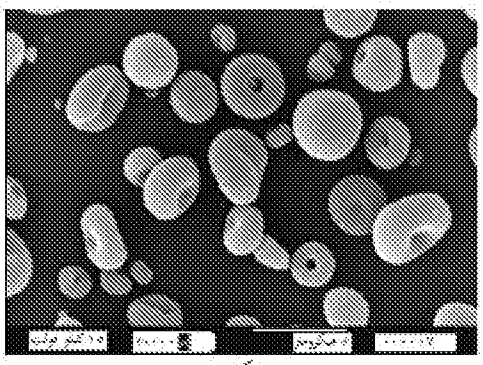
شكل ٣هـ



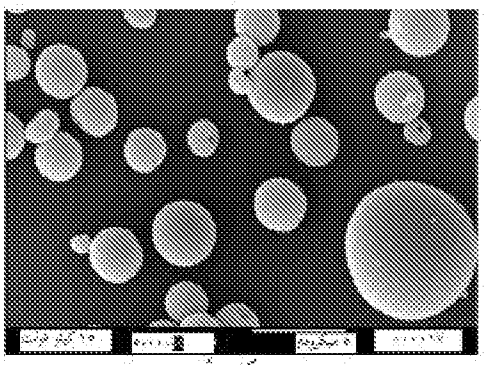
شكل ب



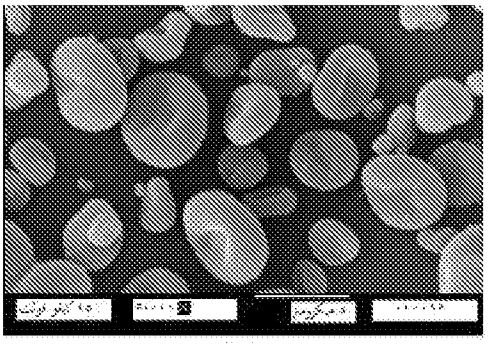
شكل أ



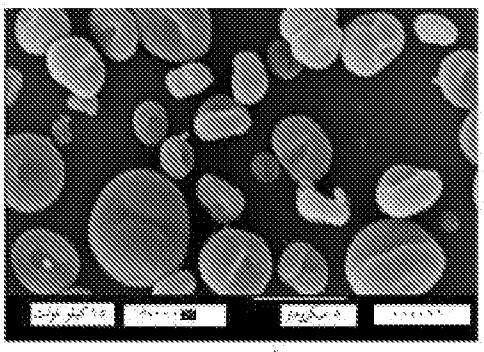
شكل ٥ب



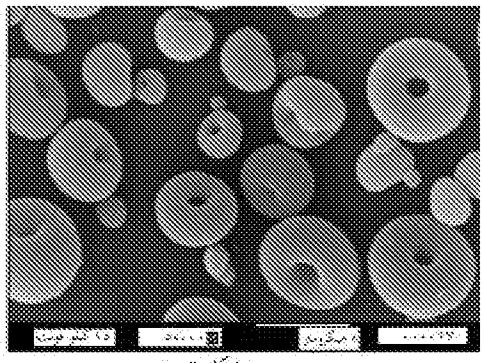
شكل ٥أ



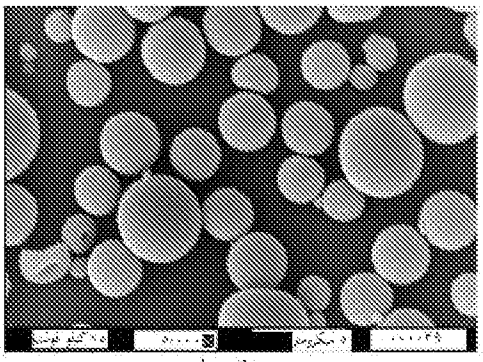
شكل ٥د



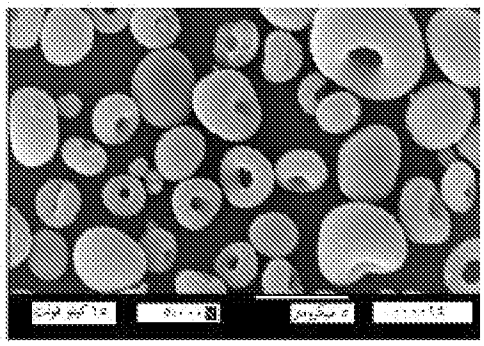
شكل ٥ج



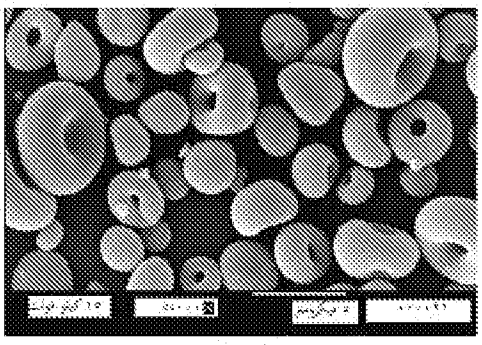
شكل ٦ب



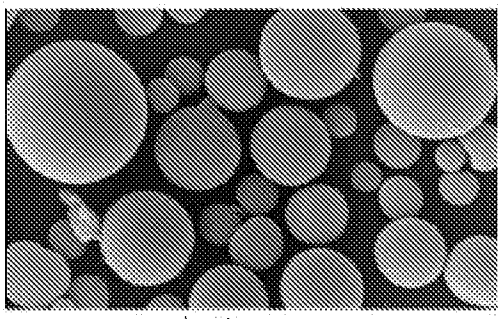
شكل ٦أ



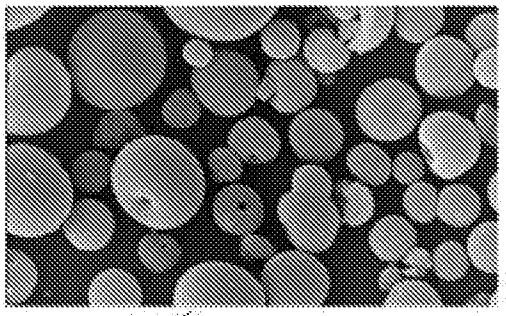
شكل ٦د



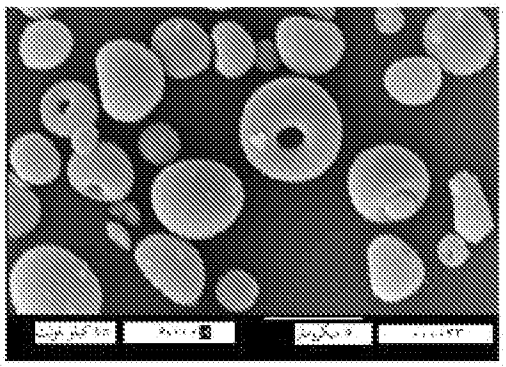
شكل ٦ج



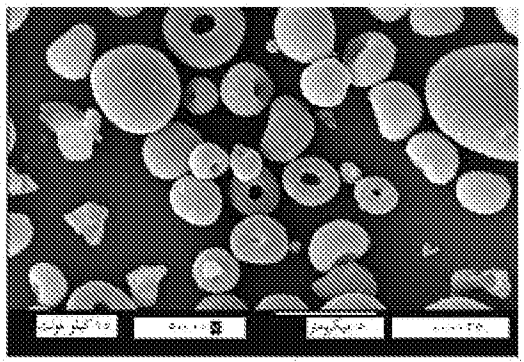
شكل ٧أ



شكل ٧ب



شكل ٧ج



شكل ٧د

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي
ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية
بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa