



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 336**

51 Int. Cl.:
C01G 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08250962 .1**

96 Fecha de presentación : **19.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1988059**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2008**

54 Título: **Proceso continuo para la preparación de nanotubos de titanio de sodio.**

30 Prioridad: **21.03.2007 BR PI0700849**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es: **Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS**
Avenida República do Chile, 65
Rio de Janeiro, BR

72 Inventor/es: **Morgado, Edisson Junior;**
De Abreu, Marco Antonio Santos y
Torres Moure, Gustavo

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso continuo para la preparación de nanotubos de titanato de sodio.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de nanotubos de titanato de sodio y sus derivados obtenidos por intercambio iónico y/o tratamiento térmico, basándose dicho método en la reacción entre óxidos de titanio e hidróxido de sodio en condiciones hidrotérmicas que hacen posible el control de la morfología de los titanatos nanoestructurales formados. El proceso se lleva a cabo de forma continua en uno o más (al menos dos) reactores conectados en serie. La mezcla de reacción se introduce en el primer reactor de forma continua y, si se usa más de un reactor, el material descargado desde el primero alimenta al siguiente. Además, los reactores se calientan preferentemente a distintas temperaturas, con una temperatura media entre 60 y 180 °C, y el tiempo de reacción total es corto, siendo aproximadamente de 90 minutos o menos.

15 **Características esenciales de la invención**

Los óxidos nanotubulares se han estudiado extensamente desde la aparición de los nanotubos de carbono [véase S. Iijima "Helicoidal microtubes of graphitic carbon", Nature, 354 (1991), pp. 56-59]. En particular, el desarrollo de nanotubos o nanofilamentos de titanatos o titania (TTNT = Nano Tubos de TiTanato) ha atraído la atención especial de los investigadores, por sus potenciales aplicaciones en fotocatalisis, catálisis, celdas fotovoltaicas (sensores ópticos y de gas) y electrocerámicos.

La primera síntesis directa de nanotubos de titanato (TTNT) sin el uso de mohos (moldes) o complicados procesos de electrodeposición fue publicada por T. Kasuga et al. [véase T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Honson, T. Sekino y K. Niihara "Formation of titanium oxide nanotube", Langmuir, 14 (1988), pp. 3160-63]. Estos autores emplearon un método muy simple, que consistía básicamente en el tratamiento hidrotérmico del óxido de titanio cristalino comercial o sintetizado en un medio alcalino acuoso. El método supone la síntesis de nanocristales de titania con una forma tubular mediante el tratamiento hidrotérmico de titania cristalina, empleada como material de partida, en un medio alcalino acuoso, con 5-20 mol de NaOH por litro, a 60-110 °C durante 20 horas, seguido de un lavado y neutralización del precipitado obtenido.

Debido a su simplicidad, este método ha recibido desde entonces una gran atención por parte de muchos otros investigadores, principalmente en Asia.

Los materiales sintetizados en forma de nanotubos y nanofilamentos consiguen más que las películas o granulados correspondientes por tener un mejor rendimiento en distintas aplicaciones, en especial debido a su mayor área superficial específica.

40 **Técnica antecedente**

En la Patente Europea Nº 0 83/2847, Kasuga et al. han descrito un método para la síntesis de un cristal de titania cristalino en forma de un nanotubo con un diámetro entre 5 y 50 nm mediante el tratamiento alcalino de óxido de titanio, método en el que el óxido de titanio se calienta con hidróxido de sodio durante 1-50 horas a una temperatura de 18-160 °C en un recipiente cerrado herméticamente a presión. El producto obtenido se lava con agua y se neutraliza. Para incrementar la cristalinidad del producto, suponiendo que es TiO₂, los cristales se someten a tratamiento térmico en el intervalo de 300-800 °C durante 60-160 minutos. Esta publicación también se ocupa del efecto de la temperatura de los tratamientos alcalinos y la concentración de NaOH en la cinética de la reacción, declarando que elevadas concentraciones de NaOH requieren bajas temperaturas y bajas concentraciones de NaOH necesitan una alta temperatura. Con una concentración de NaOH de aproximadamente el 65% en p., la reacción es rápida, mientras que con una concentración de NaOH por debajo del 13% en p. la reacción es lenta. A una temperatura por encima de 180 °C, no se obtienen los nanotubos con las características requeridas; la presión debe ser mayor, y los tubos formados tienen menor diámetro.

Pocos estudios se han llevado a cabo desde entonces para ampliar este método a otros materiales o para desarrollar rutas de síntesis alternativas que sean más baratas y aplicables industrialmente. La mayor parte de los trabajos publicados tratan con investigaciones a escala de laboratorio y se concentran en la aclaración de la naturaleza del compuesto nanoestructural sintetizado o en los mecanismos implicados en la formación de nanotubos.

La Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2005/00 36.939 describe un método para la preparación de nanotubos de perovskita cristalina, tales como titanato de bario y titanato de estroncio mediante una reacción hidrotérmica a baja temperatura. Este método da nanotubos con un diámetro exterior de 1 a 500 nm y una longitud entre 10 nm y 1 µm. El precursor sometido a la reacción hidrotérmica aquí es una estructura de nanotubos de óxido de titanio. El material de partida empleado para la síntesis de otros compuestos nanotubulares en esta Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2005/00 36.939 es un nanotubo de titanato (TTNT) obtenido por el método de Kasuga.

La Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2006/00 78.726 describe un tratamiento termodinámico de titanatos nanoestructurales en una atmósfera inerte, oxidante o reductora, para obtener una estructura ortorrómbica, que, de acuerdo con los inventores, es una nueva fase de óxido de titanio con fórmula TiO_{2-x} , donde x varía entre 0 y 1, y a la que ellos llaman la fase JT. Esta nueva fase JT permite la preparación de nanomateriales en forma de nanofibras, nanobarras, nanotubos, etc., que se pueden hidrogenar, hidratar y/o alcalinizar, además de estabilizar térmicamente.

Estos nanomateriales son muy prometedores para su uso como adsorbentes, soportes de catalizadores, soportes de fotocalizadores y medios de producción de hidrógeno y la purificación del ambiente.

En un informe reciente sobre la síntesis de nanotubos de titanato, estos últimos se obtienen por el tratamiento hidrotérmico de TiO_2 y NaOH , seguido del lavado del precipitado, y los materiales se caracterizan en detalle, tanto antes como después de la conversión térmica, [véase Edisson Morgado Jr., Marco A.S de Abreu, Oscar R.C. Pravia, Bojan A. Mariankovic, Paula M. Jardim, Fernando C. Rizzo y Antonio S. Araújo, Solid State Science, 8 (2006), p. 888]. En vista de los resultados obtenidos, estos autores sugieren que las paredes de nanotubos son isoestructuras con láminas masivas presentes en la forma $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y tienen la fórmula general $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $0 \leq x \leq 2$ y $0 < n < 1,2$, dependiendo del grado de intercambio de sodio por hidrógeno en la etapa de lavado. Los autores también afirman que la cantidad de agua intercalada entre las láminas, es decir, la magnitud de n , es directamente proporcional al sodio contenido, y la eliminación de sodio conduce a un incremento en el área superficial específica, pero también a un descenso en la estabilidad térmica del nanotubo formado, así como a los diferentes productos de descomposición térmica. Los mismos autores han publicado más recientemente un artículo en Chemistry of Materials, 19 (2007), en el que discuten el efecto del TiO_2 de partida en la cinética de la formación de los nanotubos en la reacción de Kasuga. Afirman que las titanias del tipo anatasa con un tamaño de cristal pequeño y una alta reactividad conducen a la rápida formación de titanatos laminares, pero dan un rendimiento muy bajo de nanotubos. Por lo tanto, hay un conflicto entre la velocidad de reacción y el rendimiento de nanotubos, lo cual es indeseable desde el punto de vista industrial.

Sin embargo, las investigaciones presentadas hasta el momento se han realizado a escala de laboratorio. Otro aspecto que debe mencionarse es que la bibliografía técnica y científica siempre se refiere a altas diluciones y procesos discontinuos.

Hemos estudiado el problema de extrapolar el método propuesto por Kasuga, considerado el más prometedor para fines industriales. Así, se ha encontrado que es posible obtener titanatos nanotubulares con un alto rendimiento incluso cuando se inicia con titanias altamente reactivas. Esto hace que sea factible que se preparen nanotubos de titanato (TTNT) en una breve reacción mediante un proceso continuo llevado a cabo en un número de reactores conectados en serie y, opcionalmente, operan a diferentes temperaturas, lo que no se ha descrito antes en la bibliografía.

También se ha encontrado que es posible controlar las dimensiones y el área superficial específica de nanotubos sintéticos variando la intensidad de la agitación del medio de reacción, particularmente en el caso de mezclas de reacción más concentradas, que son de interés industrial.

El documento JP 2006044992 se refiere a un método para fabricar una estructura de óxido de titanio nanotubular que consiste en someter al titanato a un tratamiento hidrotérmico, preferentemente en un autoclave.

Y Hakuta et al, Journal of Materials Science, vol 39, 2004 páginas 4977-4980, describe la síntesis hidrotérmica de los nanocables fotocatalizadores de hexatitanato de potasio en condiciones supercríticas.

C Aymonier, Journal of Supercritical Fluids, vol 348, 2006, páginas 242-251 proporciona una revisión de los fluidos supercríticos en la ciencia de los materiales inorgánicos, que muestra cómo esta forma de tratamiento de materiales ofrece la posibilidad de controlar la síntesis variando los parámetros de funcionamiento.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un proceso continuo de preparación de nanotubos de titanato de sodio por el tratamiento térmico de los óxidos de titanio, especialmente anatasa, en presencia de hidróxido de sodio, en un reactor sellado con agitación mecánica y a una temperatura media adecuada, proceso en el que al menos un reactor está operando en continuo a un nivel constante, donde el caudal para introducir la mezcla de reacción es el mismo caudal con el que se descarga el producto, o bien al menos dos reactores conectados en serie, utilizados de tal manera que el material descargado desde el primer reactor es empleado como materia prima para el siguiente. En este segundo caso, el proceso se lleva a cabo de tal manera que los reactores pueden operar con un gradiente de temperatura, pero la temperatura media de los reactores sigue siendo alrededor de 140 °C.

Por lo tanto la presente invención se refiere a un proceso hidrotérmico continuo para la preparación de nanotubos de titanato de sodio y sus derivados obtenidos por intercambio iónico y/o tratamiento térmico, en el que:

a) una mezcla de reacción que comprende una fuente de óxido de titanio en forma de polvo o gel se prepara mezclándolo con una solución de hidróxido de sodio a una concentración del 10 al 50% (p/p), donde la concentración inicial de óxido de titanio del medio alcalino de reacción está comprendida entre el 0,1 y el 10 (% p/p), dicha mezcla de reacción se transfiere a un depósito (5), y se usa una bomba (2) para introducir en continuo la mezcla de reacción en uno o varios reactores (1, 1', 1'') a una presión controlada con un regulador de presión (6), ubicado en la salida del conjunto, a una presión lo suficientemente alta para evitar el efecto de evaporación instantánea o el contacto con el reactor caliente; la salida de la bomba (2), al menos en parte, determina el tiempo de residencia total en los reactores de 90 minutos o menos.

b) cada reactor (1, 1', 1'') se calienta independientemente a una temperatura predeterminada para que la temperatura de reacción (T_1, T_2, T_3) pueda controlarse y supervisarse en cada reactor donde la temperatura media está entre 60 y 180°C; el calentamiento se realiza preferentemente por medio de la circulación de aceite caliente o vapor sobrecalentado, que se hace pasar a través de la camisa alrededor de los reactores, o inyectando vapor directamente en la mezcla de reacción.

c) el líquido que sale del reactor, o del último reactor, se refrigera de forma continua con un intercambiador de calor (3), y el producto (7) se recoge en forma de suspensión.

d) el producto (7) precipitado se separa por filtración a baja presión, se decanta o centrifuga, obteniéndose un agua precursora que contiene hidróxido de sodio y que puede reciclarse y usarse para la preparación de una nueva mezcla de reacción

e) el producto (7) precipitado se lava una o más veces con agua, y opcionalmente con una o más soluciones ácidas o soluciones de sales metálicas para promover el intercambio iónico de sodio.

Los nanotubos de titanato de sodio obtenidos tienen una longitud de cientos de nanómetros, un diámetro externo de 5-50 nm y un área superficial específica de 50-450 m²/g, dependiendo de la titania que se emplee como material de partida, de las condiciones hidrotérmicas de la reacción y del grado de intercambio de iones de sodio por iones de hidrógeno o por otros cationes cuando se lava el compuesto sintetizado.

Las nanoestructuras resultantes pueden someterse a tratamiento térmico en una atmósfera inerte, oxidante o reductora para obtener adsorbentes, catalizadores, fotocatalizadores, compuestos catalíticos (matrices o soportes), materiales de partida para composiciones de catalizadores o aditivos para catalizadores.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra un diagrama esquemático del método de acuerdo con la invención.

La Fig. 2 muestra los diagramas de difracción de rayos X registrados con el fin de caracterizar los productos obtenidos.

Las Figs. 3-6 muestran las micrografías de transmisión electrónica de los productos obtenidos por el método de acuerdo con a la invención.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto que no se ha mencionado en la técnica anterior, incluida la patente de Kasuga, es que el tratamiento hidrotérmico de la titania de partida suspendida en un medio alcalino causa un gran incremento en la viscosidad del medio durante la reacción en la que se forman los nanotubos. Esto limita el contenido de sólidos de la suspensión a la que puede manejarse el producto. La mayoría de trabajos publicados mencionan que la concentración de TiO₂ de la suspensión acuosa es menor del 1% en p., y a veces menor del 0,1% en p.

Esto es una gran desventaja desde el punto de vista industrial, ya que significa que el producto sólido se obtiene con un rendimiento bajo en comparación con el volumen de la mezcla de reacción, produciéndose una gran cantidad de descarga de líquido.

El objetivo del método de acuerdo con a la invención consiste en maximizar el contenido de sólidos (TiO₂) de la mezcla de reacción a un valor de 1-10% en p. trabajando en el límite de viscosidad de la mezcla de reacción mientras se garantiza su homogeneidad por agitación mecánica. Es necesario aplicar una agitación intensa generalmente a una velocidad de 50-100 rpm, dependiendo del tipo de agitador empleado en el proceso. La fuente de óxido de titanio empleada en la preparación de la mezcla de reacción se puede elegir entre las sales de óxido de titanio (por ejemplo TiOCl₂ y TiOSO₄), titania amorfa, anatasa, rutilo y brookita con un tamaño pequeño de cristal y una alta reactividad en un medio alcalino. Sin embargo, el método de acuerdo con a la invención también puede usarse cuando la titania utilizada como material de partida tiene una baja reactividad.

Algunos experimentos a escala piloto se llevaron a cabo de forma discontinua en la primera etapa del trabajo, y se

halló que el área superficial específica del producto (es decir, la superficie por unidad de peso - m^2/g) puede controlarse a través de la intensidad de agitación de una mezcla de reacción de viscosidad alta formada en el tratamiento hidrotérmico. Los datos que figuran en la siguiente Tabla 1 muestran que el área superficial específica aumenta claramente con la disminución de la intensidad de agitación durante la reacción hidrotérmica. Debe mencionarse que las muestras que se obtienen a diferentes intensidades de agitación se comparan aquí a dos contenidos diferentes de sodio (distintos grados de lavado e intercambio de hidrógeno en los nanotubos de titanato), porque esta variable también afecta al área superficial específica del producto. Básicamente el siguiente procedimiento se empleó en los experimentos de la planta piloto.

Se añadieron 330 g de TiO_2 (anatasa comercial en polvo, comercializada como FINNTI[®]-S140) a 4670 g de una solución de NaOH al 30% en (p/p). La mezcla se homogeneizó durante 10 minutos y se colocó en un autoclave de 6 litros provisto un agitador helicoidal accionado por un mezclador de alta potencia. Se selló el reactor y la intensidad de agitación se fijó ajustando el número de revoluciones por minuto (rpm), utilizando una unidad de control digital. El reactor se calentó con la ayuda de una circulación de aceite caliente que provenía de un depósito controlado termostáticamente y se pasó a través de la camisa alrededor del reactor. La temperatura de la reacción se controló con la ayuda de un termopar situado en un pocillo insertado en el centro de la mezcla de reacción. Cuando la temperatura había alcanzado 100-120 °C, se dejó reposar la mezcla durante 15 horas, en las mismas condiciones, hasta que toda la anatasa TiO_2 de partida se convirtió en titanato de sodio laminar. La suspensión de viscosidad alta se resuspendió en 20 litros de agua y se filtró en condiciones de baja presión.

La torta del filtro se lavó con 20 litros más de agua y a veces se mezcló con 60 litros de una solución diluida de HCl al 4,5 o 2,5. Esto fue seguido de filtración y lavado con 20 litros de agua.

Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire, dando un polvo de color blanco.

El producto que se obtuvo en el primer caso contenía aproximadamente un 9,5 % de Na, mientras que los productos que se obtuvieron en el segundo y tercer casos contenían un 4,5% y un 0,5% de Na, respectivamente. Los productos se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados muestran que en los tres casos, el TiO_2 (anatasa) de partida se convirtió completamente en nanomateriales con una estructura laminar de titanato de fórmula general $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Este procedimiento se repitió variando sólo la intensidad de la agitación durante la reacción hidrotérmica, no agitando en un caso y en los otros casos agitando la mezcla de reacción a 50 rpm y a 400 rpm. Los resultados que se reproducen en la Tabla 1 muestran que el área superficial específica de los titanatos nanoestructurales obtenidos se puede controlar alterando la intensidad a la que se agita la mezcla de reacción durante el tratamiento hidrotérmico.

Tabla 1

	Lavado con agua		Lavado con una solución de HCl a pH 4,5			Lavado con una solución de HCl a pH 1,5	
Temperatura °C	120	120	120	120	120	100	100
Velocidad de agitación, rpm	50	400	0	50	400	50	400
% de Na	9,5	9,3	4,8	4,2	4,8	0,6	0,5
Área superficial BET m^2/g	121	45	240	107	55	392	293

De acuerdo a las micrografías de transmisión electrónica, los titanatos nanoestructurales resultantes tenían un rendimiento de producción de nanotubos relativamente bajo, pero su área superficial específica pudo controlarse y optimizarse.

Para remediar esta situación, se llevaron a cabo experimentos a escala piloto en la segunda etapa del trabajo, pero esta vez se utilizó un proceso continuo. El procedimiento empleado se describe más adelante con referencia a la Fig. 1, que se adjunta y forma parte integral de la presente descripción, incluyéndose aquí para explicar la invención con mayor detalle.

Como muestra la Fig. 1, un conjunto de uno o más reactores (1, 1', 1'') está dispuesto de forma que puede alimentarse a una presión controlada de forma continua por una bomba (2) con un regulador de presión (6) ubicado a la salida del conjunto.

Cada reactor (1, 1', 1'') está equipado con un agitador adecuado (4) acoplado a una unidad de control de velocidad, y cada reactor puede calentarse de forma independiente de acuerdo a las condiciones de trabajo utilizadas en el proceso. Dicho calentamiento puede proporcionarse haciendo circular aceite caliente o vapor sobrecalentado a través de la camisa alrededor del reactor o por la inyección directa de vapor en la mezcla de reacción, de modo que la temperatura de reacción (T_1 , T_2 , T_3) pueda controlarse y vigilarse en cada reactor.

Antes de la introducción de la mezcla de reacción adecuada, el sistema se "acondiciona" por la inyección continua de agua al mismo hasta que la temperatura, presión y velocidad se estabilicen en los valores requeridos.

La mezcla de reacción consiste en una fuente de óxido de titanio en forma de polvo o gel, mezclada con una solución de un hidróxido metálico alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio. La mezcla se prepara y se transfiere a un tanque de alimentación (5), desde el que se bombea de forma continua al conjunto de reactores a una presión lo suficientemente alta para evitar la evaporación repentina del agua (efecto de evaporación instantánea) en contacto con el reactor caliente. Cuando se utiliza más de un reactor, los reactores se pueden mantener a la misma temperatura, pero es preferible utilizar un gradiente descendente de temperatura de un reactor al siguiente, aunque la temperatura media debe estar entre 60 y 180 °C y preferiblemente entre 120 y 160 °C.

La salida de la bomba de alimentación (2) determina el tiempo de residencia global en los reactores de 90 minutos o menos.

El material descargado a la salida del último reactor se enfría de forma continua en un intercambiador de calor (3), y el producto (7) se recoge en forma de suspensión.

La suspensión se decanta, se filtra a baja presión o se centrifuga para separarla del agua precursora, que tiene un alto contenido de hidróxido de metal alcalino y puede reciclarse para la preparación de una nueva mezcla de reacción.

La torta del filtro que contiene el producto (7) se lava con agua varias veces y opcionalmente también con una solución ácida y/o soluciones de cationes metálicos para favorecer el intercambio de iones de sodio.

Los ácidos que se pueden utilizar son, por ejemplo, ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico, mientras que los ejemplos de sales metálicas son cloruros, nitratos y otras sales solubles metálicas del grupo de las tierras raras (como por ejemplo La y Ce), metales del grupo VI y VII, metales alcalinos y metales alcalinotérreos (por ejemplo Mg, Ca y Ba) y/o metales de transición (por ejemplo Mn, Fe, Co, Ti, Zr, Cu, Cr, Tu, Zn, Cd, Mo, W, V, Ta y Sn). Las sales o hidróxidos de estos metales se pueden incluir de manera opcional en la mezcla de reacción para incorporarlos en la estructura durante la síntesis hidrotérmica del titanato.

El precipitado húmedo que se obtiene tras la síntesis, lavado e intercambio iónico se puede secar por diversos métodos conocidos por los expertos en la materia. Si se necesita, el producto se puede moldear para formar objetos nanoestructurales de titanato, posiblemente con la adición de aglutinantes y/o cargas, como por ejemplo, alúmina hidratada del tipo boehmita peptizada. Los métodos adecuados para la formación incluyen secado por pulverización, peletizado, granulación, extrusión (por lo general combinada con amasado y opcionalmente con la peptización ácida con boehmitas), por el método de goteo o cualquier otro método convencional de formación que se utiliza para preparar adsorbentes y catalizadores, o bien combinaciones de estos métodos.

Los titanatos nanotubulares resultantes, que pueden ser en forma de precipitado húmedo, polvo seco, un objeto moldeado o un material obtenido tras tratamiento térmico, se pueden usar en varios campos de aplicación. Sin embargo, se pueden convertir también tras tratamiento térmico en nanotubos, nanofilamentos y nanocintas de óxido de titanio, trititanato de sodio o hexatitanato de sodio, dependiendo del contenido de sodio de la composición y de la temperatura de calcinación.

El espesor de pared que se obtiene por la manipulación de acuerdo con la invención puede afectar a la textura final, la estabilidad térmica y/o a la resistencia mecánica del producto.

Los titanatos nanotubulares preparados por el método de acuerdo con la invención y las nanoestructuras que se obtienen tras el tratamiento térmico son muy adecuadas para sus usos como adsorbentes, catalizadores, fotocatalizadores y electrocatalizadores (células de combustible) o como componentes catalíticos (matrices o soportes), materiales de partida para composiciones catalíticas o aditivos para catalizadores. Otras aplicaciones posibles incluyen, por ejemplo, la formación de electrodos de intercalación para baterías recargables de litio, compuestos para la transformación de energía solar, sistemas sensores de gas, y los medios para el almacenamiento y separación de hidrógeno.

Se incluyen aquí los siguientes ejemplos para ilustrar la invención, pero sin limitar su alcance de ningún modo, que aparece en las reivindicaciones, pero sin perjuicio del concepto inventivo.

Ejemplo 1

El reactor usado tenía una capacidad de 6 litros y era adecuado para operar en continuo, siendo la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción la misma velocidad de descarga del producto. El reactor se selló y se equipó con un agitador helicoidal, impulsado por una mezcladora de alta potencia con el control de velocidad fijado a 400 rpm. El reactor se calentó con una circulación de aceite caliente que provenía de un depósito con temperatura controlada y se pasó a través de la camisa que rodeaba el reactor en cuestión. La temperatura se controló con un termopar situado en un pocillo en el reactor. Antes de introducir la mezcla de reacción, el reactor se condicionó por la inyección continua de agua en el mismo hasta que la temperatura, presión y velocidad de alimentación habían alcanzado a los valores requeridos.

Se añadieron 611 g de TiO_2 (anatasa comercial en polvo, comercializada como FINNTI[®]-S140) a 49,400 g de una solución de NaOH al 27% (p/p) en un tanque de alimentación, desde el que se bombeó de forma continua la mezcla de reacción al reactor, calentado a una temperatura de 150°C y mantenido a una presión de 10 kg/cm², en general el tiempo de residencia fue de 30 minutos. El líquido descargado del reactor se enfrió de forma continua con un intercambiador de calor provisto en el mismo, y el producto se recogió en forma de suspensión. Una parte de esa suspensión se filtró a baja presión, y la torta del filtro se resuspendió en agua y se filtró de nuevo a baja presión. La torta del filtro resultante se lavó repetidamente con agua hasta que el pH del filtrado cayó a un pH por debajo de 10,0.

Después del lavado, la torta del filtro se secó a 120°C durante 15 horas en un horno con circulación de aire, lo que dio un polvo de color blanco (muestra E-1). Este producto se examinó con un análisis de difracción de rayos X para estudiar su fase cristalina, con fotometría de llama para determinar su contenido de sodio, por el método de adsorción de nitrógeno para medir su área de superficie BET y por microscopía electrónica de transmisión para elucidar su morfología. El difractograma de rayos X resultante del producto obtenido se muestra en la Fig.2, mientras que su micrografía electrónica se muestra en la Fig. 3.

Ejemplo 2

Para este ejemplo comparativo, la reacción se llevó a cabo con la misma mezcla de reacción y en las mismas condiciones hidrotérmicas que en el Ejemplo 1, pero ahora el reactor se utilizó de acuerdo con el proceso discontinuo convencional.

Se añadieron 61 g de TiO_2 (anatasa comercial en forma de polvo, comercializada como FINNTI[®]-S140) a 4,940 g de una solución de NaOH al 27% (p/p), la relación entre estos reactivos es la misma que en el Ejemplo 1.

Esta mezcla se introdujo en un reactor de 6 litros equipado con el mismo agitador y medio de calentamiento que los empleados en el Ejemplo 1. El reactor se selló y se aisló para la operación en discontinuo. El agitador operó a una velocidad de 400 rpm, y el reactor se calentó con una circulación de aceite caliente tomada de un depósito controlado termostáticamente y pasado a través de la camisa alrededor del reactor. La temperatura de reacción se controló con la ayuda de un termopar situado en un pocillo insertado en el centro de la mezcla de reacción. Cuando la temperatura de reacción había alcanzado 150 °C, la mezcla de reacción se mantuvo bajo esas condiciones durante 30 minutos, siendo la temperatura y el tiempo de reacción los mismos que en el Ejemplo 1 donde se empleó el proceso continuo.

Al final de la reacción, la suspensión se filtró, se resuspendió y se lavó del mismo modo que el precipitado obtenido en el Ejemplo 1, manteniendo la misma relación entre el volumen de agua y el peso del producto en una base seca. La torta del filtro se secó a 150 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire, lo que dio un polvo de color blanco (muestra E-2). El difractograma de rayos X de este último se muestra en la Fig. 2, y su micrografía electrónica se muestra en la Fig. 3.

Puesto que ambos, E-1 y E-2, se habían lavado con agua del mismo modo, estos tenían un contenido en sodio similar aproximadamente de 11% de Na (p/p). El difractograma de rayos X mostrado en la Fig. 2 indica que el TiO_2 (anatasa) de partida se convirtió totalmente en estructuras cristalinas similares de trititanatos laminares en ambos casos. Sin embargo, como se puede ver en la Fig. 3, cuando el producto E2 se observó bajo un microscopio electrónico de transmisión, se encontraron sólo láminas abiertas o parcialmente enrolladas, mientras que en el caso del producto E1, obtenido por el proceso continuo propuesto en la presente invención, se produjo un mayor rendimiento de nanotubos, es decir, de estructuras laminares con un enrollado completo o redondeado en nanotubos. Se cree que la fuente de TiO_2 se disuelve rápidamente y da lugar a especies solubles, que recrystalizan en láminas de titanato. Para alcanzar el menor estado energético, con la menor proporción área-volumen, estas láminas pueden seguir creciendo o se pueden doblar para formar nanotubos. Estos dos procesos compiten entre sí, pero es más difícil para las láminas grandes enrollarse y formar nanotubos.

En el proceso discontinuo, toda la fuente de TiO_2 se introduce en el reactor de una vez, y si se disuelve rápidamente, la alta concentración de especies precursoras de titanato tiende a favorecer la formación y el crecimiento de partículas laminares antes de que se pueda doblar o enrollar en nanotubos. Cuando se emplea un proceso continuo de acuerdo a la enseñanza de la presente invención, sin embargo, hay un suministro constante de la fuente de TiO_2 , con una reposición constante de la mezcla de reacción, así la disolución y el proceso de recristalización están controlados. Como resultado el crecimiento de las nanoláminas se restringe, mientras que se promueve su enrollado en nanotubos.

Ejemplo 3

Se dispuso un conjunto de tres reactores como se muestra en la Fig. 1. Cada reactor, con una capacidad de 6 litros, se selló y equipó con un agitador helicoidal impulsado por un mezclador de alta potencia con control digital de velocidad. Cada reactor se calentó de manera independiente con una circulación de aceite caliente que vino de un depósito controlado termodinámicamente y se pasó a través de la camisa alrededor de cada reactor. La temperatura de reacción se controló con la ayuda de un termopar colocado en un pocillo, insertado en cada reactor. Antes de la introducción de la mezcla de reacción, los reactores se condicionaron por la inyección continua de agua en ellos hasta que la temperatura, presión y velocidad de alimentación habían alcanzado a los valores requeridos, estos parámetros son decisivos para el tiempo de reacción.

Se añadieron 611 g de TiO_2 (anatasa comercial en polvo, comercializada como FINNTI[®]-S140) a 49,400 g de una solución de NaOH al 27% (p/p) en un tanque de alimentación. La mezcla de reacción se bombeó de forma continua desde de este último al conjunto de reactores calefactados, donde la presión era de 11 kg/cm². La temperatura en el primer reactor era de 180 °C, 140 °C en el segundo, y 100 °C en el tercero. El tiempo de residencia total fue de 90 minutos, siendo cerca de 30 minutos en cada reactor. Los tres reactores se agitaron a una velocidad de 400 rpm. El líquido descargado desde el tercer reactor se enfrió de forma continua con la ayuda de un intercambiador de calor proporcionado en el mismo, y se recogió el producto en forma de suspensión.

Se filtraron 5 kg de esta suspensión a baja presión, y la torta del filtro se resuspendió en 20 litros de agua, filtrándose después la mezcla resultante de nuevo a baja presión. La torta del filtro que se obtuvo así se resuspendió y se lavó 3 veces más, utilizando 20 litros de agua.

Después del lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-3), que se analizó por difracción de rayos X para estudiar su fase cristalina, por fotometría de llama para determinar su contenido de sodio, por el método de adsorción de nitrógeno para medir su área superficial BET y por microscopía electrónica de transmisión para establecer su morfología.

El difractograma de rayos X y la micrografía electrónica del producto se muestran en la Fig. 2 y la Fig. 4, respectivamente.

Ejemplo 4

Se repitió el proceso continuo empleado en el Ejemplo 3, pero ahora se usó un sistema isotérmico, esto es, que los tres reactores se calentaron a la misma temperatura (140 °C), la temperatura media del sistema y el tiempo de reacción son los mismos que en el Ejemplo 3. Cuando la reacción hubo concluido, se filtró la suspensión, y el material obtenido se resuspendió y se lavó del mismo modo que el precipitado obtenido en el Ejemplo 3.

Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-4) que se analizó por los métodos descritos anteriormente. El difractograma de rayos X y la micrografía electrónica del producto se muestran en la Fig. 2 y la Fig. 4, respectivamente.

Ejemplo 5

En este ejemplo comparativo, la reacción se llevó a cabo a escala piloto por un proceso discontinuo convencional.

Se añadieron 61 g de TiO_2 (anatasa comercial en polvo, comercializada como FINNTI[®]-S140) a 4,940 g una solución de NaOH al 27% (p/p), siendo exactamente la misma proporción entre los reactivos que en el Ejemplo 3.

La mezcla se introdujo en uno de los reactores de 6 litros utilizados en el Ejemplo 3, que estaba equipado con el mismo equipo de agitación y calentamiento y se selló y aisló de los otros reactores para operar en discontinuo. El reactor se agitó a 400 rpm y se calentó con una circulación de aceite caliente tomada de un depósito controlado termostáticamente y pasado a través de la camisa alrededor del reactor. La temperatura de la reacción se controló con la ayuda de un termopar situado en un pocillo insertado en el centro de la mezcla de reacción. Cuando la temperatura había alcanzado 140°C, la mezcla de reacción se mantuvo en estas condiciones durante 90 minutos, adoptando la misma temperatura media y tiempo de reacción que en los Ejemplos 1 y 2, donde se empleó un proceso continuo.

Cuando la reacción hubo concluido, la suspensión se filtró, y el material obtenido se resuspendió y se lavó del mismo modo que el precipitado obtenido en el Ejemplo 3, manteniendo la misma relación entre el volumen de agua y el peso del producto en una base seca. La torta del filtro lavado se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire, dando un polvo de color blanco (muestra E-5). El difractograma de rayos X y la micrografía electrónica de este producto se muestran en la Fig. 2 y la Fig. 4, respectivamente.

Ejemplo 6

Se llevó a cabo exactamente el mismo proceso continuo que en el Ejemplo 3, pero con un gradiente de temperatura opuesto sobre la serie de rectores, es decir, con el primer reactor calentado a 100 °C, el segundo a 140 °C y el tercero a 180 °C. El tiempo de residencia total continuó siendo de 90 minutos, aproximadamente 30 minutos en cada reactor. Cuando la reacción hubo concluido, la suspensión se filtró, y el material obtenido se resuspendió y se lavó del mismo modo que el precipitado en el Ejemplo 3.

Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-6) que se analizó por los métodos descritos anteriormente.

Puesto que los productos E-3, E-4, E-5 y E-6 se habían sometido todos al mismo proceso de lavado con agua, estos mostraron un contenido en sodio de aproximadamente alrededor de 8% (p/p) de Na. El diagrama de difracción de rayos X mostrado en la Fig. 2 indica que en todos los cuatro casos hubo una conversión completa del TiO_2 (anatasa) de partida en estructuras cristalinas de láminas de trititanatos similares, a las que se les asignó una composición química aproximada de $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ basándose en los datos obtenidos adicionalmente por análisis termogravimétrico y fotometría de llama.

La Tabla 2 muestra que el área superficial específica de las diversas muestras es también similar, teniendo la muestra E-1 una ligera ventaja sobre las demás.

Tabla 2

	E-3	E-4	E-5	E-6
Modo de operación	Continuo, con gradiente decreciente	Continuo, sin gradiente	Proceso discontinuo	Continuo, con gradiente creciente
Temperatura, °C	180-140-100 °C (media:140°C)	140 °C	140 °C	100-140-180 °C (media:140°C)
Tiempo	3 x 30= 90 min	90 min	90 min	3 x 30= 90 min
Área superficial BET m ² /g	252	226	234	224

Sin embargo, las micrografías de transmisión electrónica de las diversas muestras indicaron diferencias más significativas en la morfología de los titanatos. Aunque todas las muestras mostraron formaciones de trititanatos cristalinas y multilaminares típicas, sólo las muestras E-1 y E-2, obtenidas por el método de acuerdo con la invención, tuvieron una producción considerable de nanoestructuras con morfología tubular. En la Fig. 3 se muestra claramente este efecto.

Sin embargo, fue la combinación de un proceso continuo y el uso de un gradiente creciente de temperatura lo más favorable para la producción de nanotubos.

Incluso un examen minucioso de la muestra E-5, obtenida por un proceso discontinuo convencional, no revelaba una formación significativa de nanotubos. Esto confirma los resultados obtenidos anteriormente a escala de laboratorio, con 50 g, indicados en la bibliografía para este tipo de material de partida anatasa TiO_2 [véase Morgado et al., Chem. Mater., 19 (2007)]. Igualmente se encontraron sólo unos pocos nanotubos en la muestra E-6, donde el gradiente de temperatura era opuesto al propuesto en la presente invención.

Ejemplo 7

Se repitió exactamente el procedimiento continuo empleado en el Ejemplo 3, exceptuando que el primer, segundo y tercer reactores se calentaron a 150, 125 y 100 °C respectivamente. El tiempo de residencia total fue de 90 minutos (aproximadamente 30 minutos en cada reactor), pero temperatura media fue 125 °C. Cuando la reacción se había completado, se filtró la suspensión y el material obtenido se resuspendió y se lavó del mismo modo que el precipitado obtenido en el Ejemplo 3.

Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-7), que se analizó por los métodos descritos anteriormente. El difractograma de rayos X y la micrografía electrónica de este producto se muestran en la Fig. 2 y la Fig. 5, respectivamente.

5 Ejemplo 8

En este ejemplo comparativo, la reacción se llevó a cabo a escala piloto por un proceso discontinuo convencional. Se añadieron 61 g de TiO_2 (anatasa comercial en forma de polvo, comercializada como FINNTI® -S140) a 4,940 g una solución de NaOH al 27% (p/p), empleando exactamente la misma proporción entre los reactivos que en el Ejemplo 7.

La mezcla se hizo reaccionar del mismo modo que en el Ejemplo 5, excepto que la temperatura de reacción fue de 125 °C para tener la misma temperatura media de reacción y el mismo tiempo de reacción que el empleado en el Ejemplo 7, donde se empleó un proceso continuo. Cuando la reacción se hubo completado, se filtró la suspensión y el material obtenido se resuspendió y se lavó del mismo modo que el precipitado obtenido en el Ejemplo 5, manteniendo la misma relación entre el volumen de agua y el peso del producto en una base seca.

Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-8).

Puesto que los productos se habían sometido al mismo proceso de lavado con agua que en los ejemplos previos, estos mostraron un contenido en sodio similar alrededor de 8-10 % (p/p) de Na. El difractograma de rayos X que se muestra en la Fig. 2 indica que incluso el uso de una temperatura media de reacción inferior garantiza la conversión completa de la anatasa de partida en las estructuras laminares de trititanato con una composición química similar a la mencionada anteriormente, es decir $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las muestras E-7 y E-8 tenían un área superficial específica de 195 y 188 m^2 , respectivamente.

Sin embargo, el examen bajo un microscopio electrónico manifestó de nuevo claras diferencias morfológicas entre los diversos titanatos sintéticos. El difractograma de rayos X y la micrografía electrónica de este producto se muestran en las Fig.2 y 5, respectivamente.

La muestra E-7, obtenida de acuerdo con el método de la invención, mostró una notable producción de nanotubos, mientras que la muestra E-8, que se sintetizó por un método isotérmico discontinuo no mostró estructuras nanotubulares, pero en cambio predominantemente se exhibieron titanatos laminares bidimensionales, tales como hojas, placas y nanocintas. Esta comparación se ilustra en la Fig. 5, que muestra claramente las observaciones generales hechas por el especialista en microscopio electrónico. Esto confirma que el método de acuerdo con la invención tiene un efecto favorable en la forma en la que los trititanatos laminares de sodio se forman para asumir una conformación nanotubular durante el proceso en el que los óxidos se convierten rápidamente en titanatos puesto que el material de partida es una titania altamente reactiva, como la que se usa en estos ejemplos.

40 Ejemplo 9

La fuente de óxido de titanio que se empleó en este ejemplo fue una anatasa comercial con un tamaño de cristales mayor que la empleada en los ejemplos anteriores (220 x 8 nm).

Se preparó la mezcla de reacción a partir de 537 g de TiO_2 (anatasa comercial en forma de polvo, comercializada como FINNTI® -S140), añadiendo a 49,400 g de una solución de NaOH al 27% (p/p) en un tanque de alimentación, desde el que se bombeó de forma continua la mezcla de reacción a la serie de reactores, manteniendo una presión de 11 kg/cm^2 .

Se repitió exactamente el proceso continuo empleado en el Ejemplo 3, pero el primer, segundo y tercer reactores se calentaron a 200, 150 y 100 °C, respectivamente. El tiempo de residencia total fue de nuevo 90 minutos (aproximadamente de 30 minutos en cada reactor), y la temperatura media fue de 150 °C. Cuando la reacción hubo concluido, se filtró la suspensión, y el material obtenido se resuspendió y se lavó repetidamente con agua desionizada.

Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-9), que se analizó por los métodos descritos anteriormente. El difractograma de rayos X del producto E-9 mostró una conversión considerable de óxidos de titanio de partida en fase de titanatos laminares. Sin embargo, la conversión fue incompleta, un pequeño porcentaje de anatasa se mantuvo sin cambios.

Por otra parte, el micrograma electrónico mostrado en la Fig. 6 indica un alto rendimiento de nanotubos de titanato en este producto, mientras que confirma la presencia de partículas aisladas de anatasa sin cambios. Este ejemplo muestra que sería necesario un tiempo de residencia menor de 90 minutos para lograr una conversión completa en este caso, pero no fue posible, debido al bajo límite de la salida de la bomba. Sin embargo, este caso también muestra evidencias de una intensa formación de nanotubos en la fase de titanatos convertidos cuando el método de

acuerdo con la invención se lleva a cabo con una fuente de óxido de titanio con menor reactividad.

Ejemplo 10

- 5 En este ejemplo se cambió la composición de la mezcla de reacción con el fin de ilustrar el presente método en el caso de una relación mayor de TiO_2/NaOH y una mayor concentración de sólidos en el sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

10 Se preparó la mezcla de reacción a partir de 2633 g de TiO_2 (anatasa comercial en forma de polvo, comercializada como FINNTI[®] -S140), mezclados con 37,000 g de una solución de NaOH al 40% (p/p) en un tanque de alimentación, presurizado a 11 kg/cm^2 , desde el que se bombeó de forma continua la mezcla de reacción a la serie de reactores. Se llevó a cabo exactamente el mismo proceso continuo que el descrito en el Ejemplo 3, y se calentaron el primer, segundo y tercer reactor a 180, 140 y 100 °C respectivamente, siendo el tiempo de residencia total de 90 minutos. Cuando la reacción hubo concluido, la suspensión que se obtuvo fue mucho más viscosa que las obtenidas en los ejemplos anteriores, pero la operación en continuo se llevó a cabo sin ningún problema. Cabe
15 mencionar que, cuando se utilizó un proceso discontinuo en el experimento, el enfriamiento de la masa de reacción tuvo que ser seguido por un complicado proceso de vaciado del reactor, porque la masa no fluye sólo con la gravedad.

20 Por el contrario, el producto viscoso que se obtuvo por el proceso continuo de acuerdo a la presente invención fluía de manera continua desde un intercambiador de calor en serie con un depósito de recogida sin ningún tipo de problema de descarga. Se diluyó con agua la suspensión obtenida y se filtró a baja presión.

La torta del filtro resultante se resuspendió y se lavó repetidamente a baja presión.

25 Tras el lavado, la torta del filtro se secó a 120 °C durante 15 horas en un horno con circulación de aire. Esto dio un polvo de color blanco (muestra E-10) que se analizó por los mismos métodos anteriores. El producto E-10 tenía el mismo difractograma que la muestra E-3, ilustrado en la Fig. 2, demostrando de nuevo una conversión total del óxido de titanio de partida en titanatos en fase laminar. Se encontró que el área superficial específica del producto era de $207 \text{ m}^2/\text{g}$ llegando a $395 \text{ m}^2/\text{g}$ tras repetidas operaciones de intercambio iónico con una solución 0,1 M de HCl.

30 Cuando se examinó la muestra con un microscopio de transmisión electrónica, antes y después del intercambio iónico, la imagen mostraba una formación relevante de nanopartículas tubulares como en los Ejemplos 1 y 3, confirmando el efecto reivindicado en la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo hidrotérmico para la preparación de nanotubos de titanato de sodio y de sus derivados obtenidos por intercambio iónico y/o tratamiento térmico, en el que:

a) se prepara una mezcla de reacción que comprende una fuente de óxido de titanio en forma de polvo o gel mezclándola con una solución de hidróxido de sodio a una concentración del 10 al 55% (p / p), donde la concentración del óxido de titanio de partida en el medio de reacción alcalino está comprendida ente el 0,1 y el 10% (p/p), dicha mezcla de reacción se transfiere a un depósito (5), y se usa una bomba (2) para la introducción continua de la mezcla de reacción a uno o varios reactores (1,1', 1'') a una presión controlada por un regulador de presión (6), localizado en la salida del conjunto, a una presión lo suficientemente alta para prevenir el efecto de evaporación instantánea al contacto con el reactor caliente; la salida de la bomba (2), al menos en parte, determina que el tiempo de residencia total en los reactores sea de 90 minutos o menos;

b) cada reactor (1,1', 1'') se calienta independientemente a una temperatura predeterminada para que se pueda observar y controlar la temperatura (T_1, T_2, T_3) en cada reactor, donde la temperatura media es entre 60 y 180 °C; el calentamiento es, preferentemente, por medio de circulación de aceite caliente o vapor sobrecalentado, que se hace pasar a través de la camisa alrededor de los reactores, o mediante inyección de vapor directamente en la mezcla de reacción,

c) el líquido que sale del reactor, o del último reactor, se refrigera de forma continua con un intercambiador de calor (3), y el producto (7) se recoge en forma de suspensión.

d) el producto (7) que precipita se separa por filtración a presión reducida, decantación o centrifugación, lo que da un agua precursora que contiene hidróxido de sodio y que puede reciclarse y emplearse para preparar una nueva mezcla de reacción;

e) el producto (7) que precipita se lava con una o más veces, y opcionalmente con una o más soluciones ácidas o soluciones de sales metálicas para favorecer el intercambio de iones sodio.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se lleva a cabo en continuo en uno o más reactores conectados en serie, donde se introduce de forma continua la mezcla de reacción en el primer reactor, cuya salida se utiliza para alimentar al siguiente reactor, y se aplica un gradiente decreciente de temperatura de tal manera que la temperatura media es desde 60 a 180 °C y preferentemente de 120 a 160 °C.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la fuente de óxido de titanio empleada para preparar la mezcla de reacción consta de una o más sales de óxido de titanio, titanía amorfa, anatasa, rutilo y brookita, cada uno, preferentemente con una tamaño pequeño de cristales y/o una elevada reactividad en un medio alcalino.

4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la intensidad de agitación en los reactores es de 50 a 1000 rpm, preferentemente empleando un agitador helicoidal.

5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución, o cada solución, ácida contiene una o más soluciones de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico.

6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las sales metálicas contienen uno o más cloruros, nitratos, acetatos y otras sales solubles de metales del grupo de las tierras raras como La y Ce, metales de los grupos VI y VIII, metales alcalinos, metales alcalinotérreos como Mg, Ca y Ba y/o metales de transición como Mn, Fe, Co, Ti, Zr, Cu; Cr, Ni, Ru, Zn, Cd, Mo, W, V, Ta y Sn.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** se añaden opcionalmente dichas sales o los hidróxidos de dichas sales a la mezcla de reacción con el fin de incorporarlas en la estructura de los titanatos durante el proceso de síntesis hidrotérmica.

8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los nanotubos que se obtienen tienen una longitud de al menos cien nanómetros, preferentemente de al menos doscientos nanómetros, y más preferiblemente desde doscientos hasta mil nanómetros, y un diámetro exterior desde 5 hasta 50 nm y un área superficial BET desde 50 hasta 450 m²/g.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los nanotubos que se obtienen se someten a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte, oxidante o reductora, con el fin de formar uno o más: adsorbentes, catalizadores, fotocatalizadores, electrocatalizadores, componentes y/o materiales de partida para composiciones catalíticas, aditivos de los catalizadores, electrodos de intercalación para las baterías recargables de litio y/o artículos para su preparación; compuestos para la transformación de energía solar; sistemas de sensores de gas y los medios para el almacenamiento y la separación del hidrógeno.

10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el precipitado húmedo obtenido tras la síntesis, lavado e intercambio iónico se puede secar y moldear en objetos de titanato nanoestructural, opcionalmente con la adición de aglutinantes y/o cargas, tales como alúminas hidratadas del tipo bohemita peptizada.

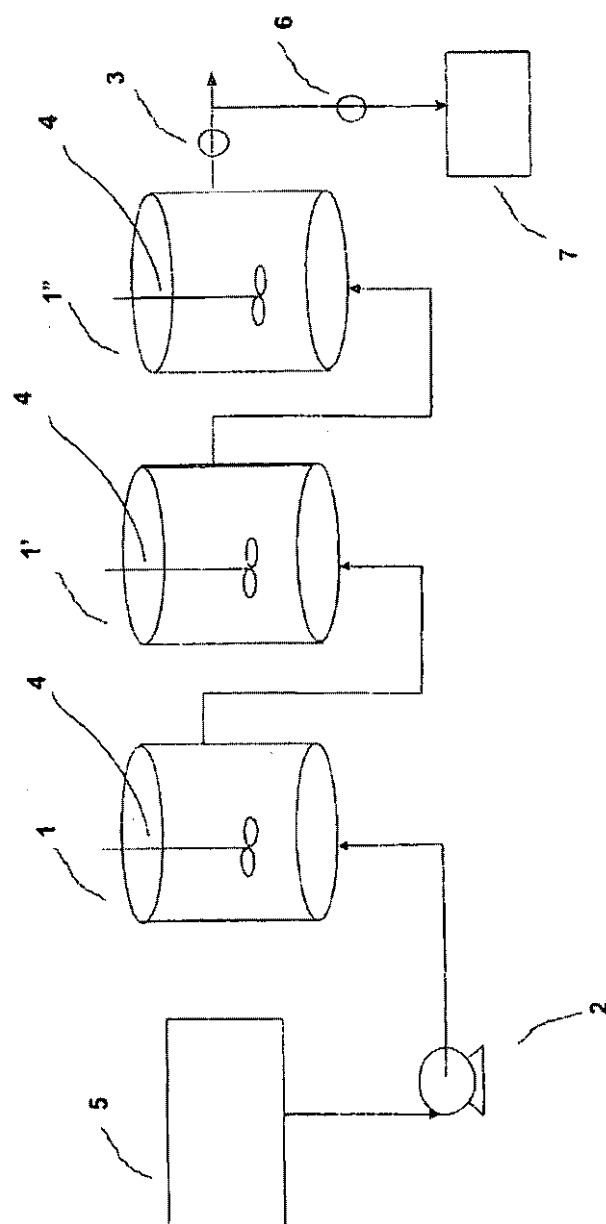


FIG. 1

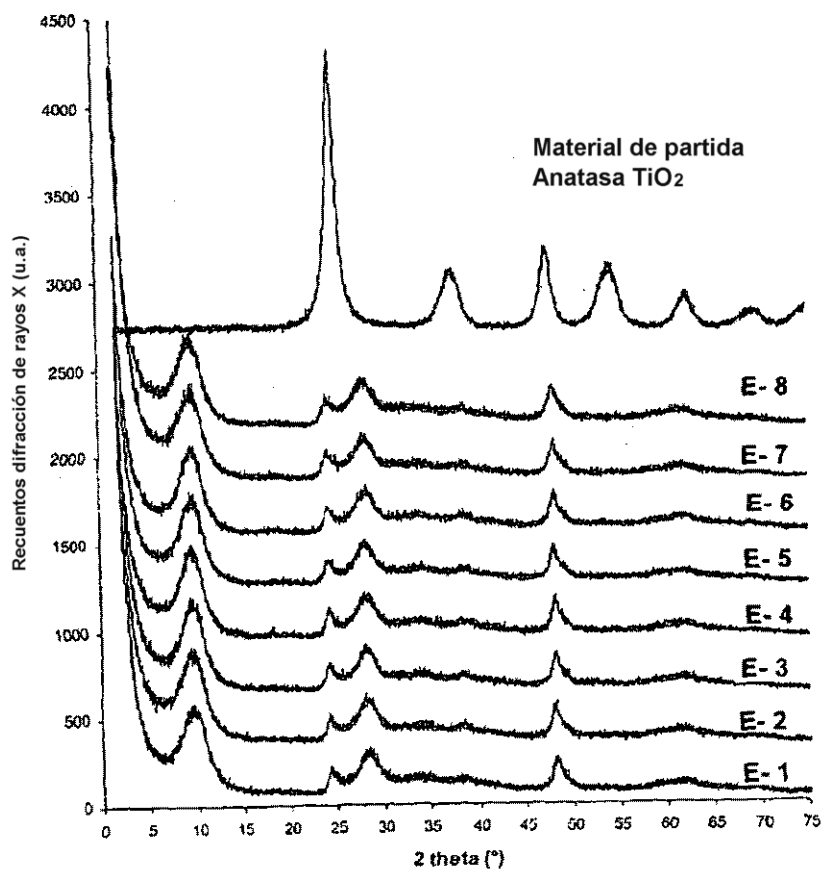


FIG. 2

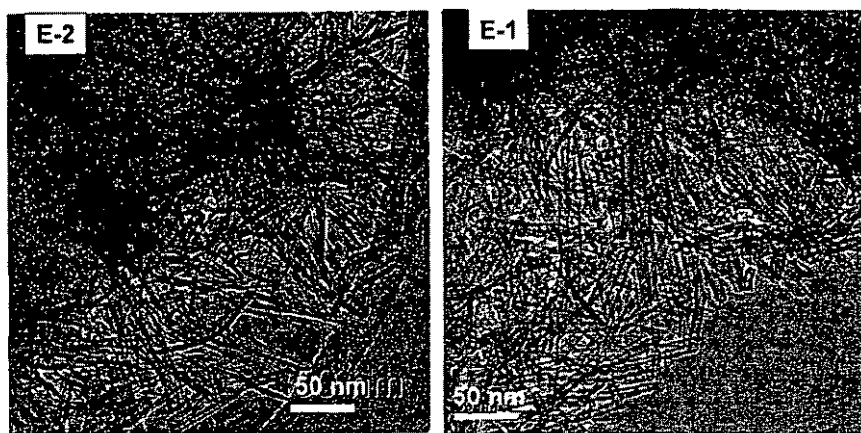


FIG. 3

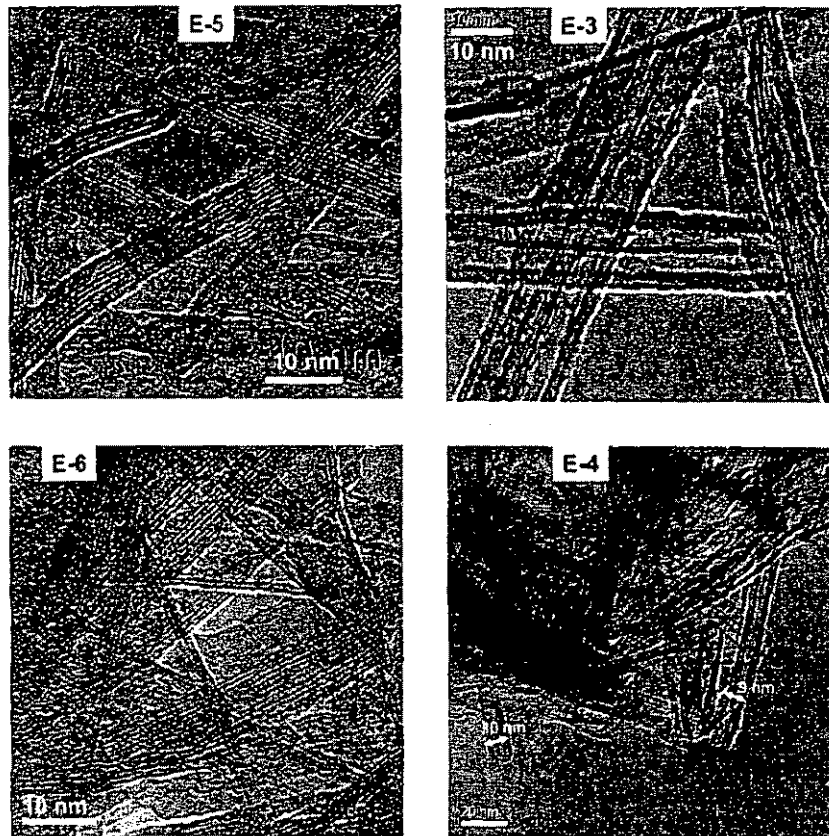


FIG. 4

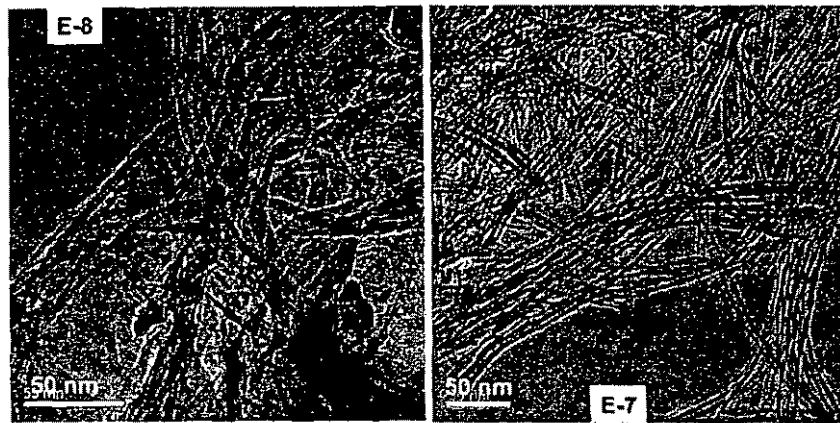


FIG. 5

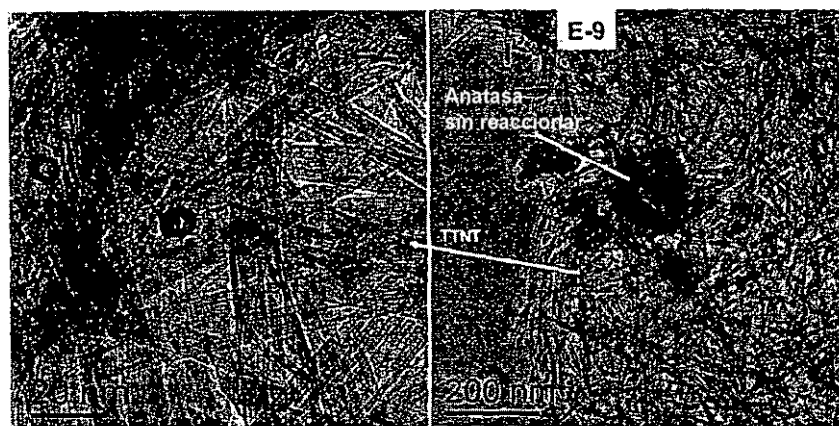


FIG. 6

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente Europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5 Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 0832847 A, Kasuga [0006]
- US 20060078726 A [0009]
- US 20050036939 A [0008]
- JP 2006044992 B [0015]

Bibliografía no relativa a patentes citada en la descripción

- **S. IIJIMA.** Helicoidal microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, vol. 354, 56-59 [0002]
- **T. KASUGA; M. HIRAMATSU; A. HONSON; T. SEKINO; K. NIIHARA.** Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, vol. 14, 3160-63 [0003]
- **EDISSON MORGADO JR.; MARCO A.S. DE ABREU; OSCAR R.C. PRAVIA; BOJAN A. MARINKOVIC; PAULA M. JARDIM; FERNANDO C. RIZZO; ANTONIO S. ARAÚJO.** *Solid State Science*, 2006, vol. 8, 888 [0011]
- *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19 [0011]
- **Y. Hakuta et al.** *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, 4977-4980 [0016]
- **C Aymonier.** *Journal of Supercritical Fluids*, 2006, vol. 38, 242-251 [0017]
- **MORGADO et al.** *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19 [0074]