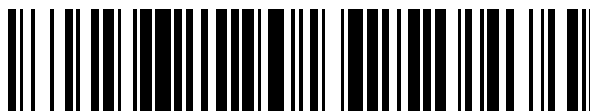


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 714**

51 Int. Cl.:  
**C01G 23/053** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05708154 .9**
- 96 Fecha de presentación: **04.02.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1713726**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Producto de óxido de titanio, método para prepararlo y su uso como fotocatalizador**

30 Prioridad:  
**06.02.2004 FI 20040186**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.07.2012**

73 Titular/es:  
**Sachtleben Pigments Oy**  
**Titaanitie**  
**28840 Pori, FI**

72 Inventor/es:  
**KARVINEN, Salla y**  
**LAMMINMÄKI, Ralf-Johan**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 385 714 T3

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

Producto de óxido de titanio, método para prepararlo y su uso como fotocatalizador

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un producto de dióxido de titanio. El producto preparado mediante este proceso es útil como fotocatalizador

Antecedentes

- 10 El TiO<sub>2</sub> fotocatalítico es una materia prima muy interesante en la práctica para los sistemas catalíticos, debido a su inercia química y a su naturaleza atóxica.

- 15 El TiO<sub>2</sub> puede existir en tres formas cristalinas distintas. El rutilo es la forma estable a temperaturas elevadas. A bajas temperaturas predomina la forma anatasa. A temperaturas bajas también puede existir la forma brookita, que suele encontrarse entre minerales de forma cristalina ortorrómbica. Tanto el rutilo como la anatasa pertenecen al sistema cristalino tetragonal. Por ejemplo, el TiO<sub>2</sub> producido para elaborar pinturas es casi exclusivamente de forma rutilo. Habitualmente se sobreentiende que la forma anatasa del TiO<sub>2</sub> es fotocatalíticamente más activa que las otras formas cristalinas. También se ha obtenido una buena actividad fotocatalítica con una mezcla de anatasa y rutilo.

- 20 Los factores que afectan a la reacción catalítica incluyen, entre otros, la superficie específica de las partículas de catalizador, la porosidad y el agua adsorbida en las superficies, así como los grupos hidroxilo presentes en las superficies. Fotocatalíticamente es ventajoso que el tamaño del cristal de dióxido de titanio sea pequeño y que su superficie específica sea grande. Estos requisitos los cumple la anatasa con mayor frecuencia que el rutilo, pues es sabido que la anatasa es la forma predominante a bajas temperaturas, a las cuales el tamaño del cristal es más pequeño. Además la anatasa absorbe en su superficie más agua y grupos hidroxilo que el rutilo. Como es bien sabido, es más fácil preparar mezclas de anatasa y rutilo que de rutilo puro. La calcinación de dióxido de titanio en forma anatasa, en presencia de los llamados catalizadores de rutilización, como por ejemplo cinc, produce, incluso a bajas temperaturas, una mezcla de anatasa y rutilo.

- 30 Normalmente los dióxidos de titanio comercializados como fotocatalíticos son de la forma anatasa o de una mezcla de anatasa y rutilo, y su actividad está comprendida en la región UV, Por lo tanto su activación requiere una fuente lumínica, lámpara de UV o luz solar, de la que solo puede aprovecharse un 3-5% de la radiación que llega a la tierra.

- 35 La patente EP 1 095 908 describe un dióxido de titanio que se ha caracterizado, entre otras cosas, determinando su concentración de spin mediante un espectro RSE (espectroscopia de resonancia de spin electrónico) y que está concebido para usar como fotocatalizador, principalmente en la región de luz visible. Como ejemplo del proceso de producción se menciona la mezcla de compuesto de titanio con ácido y su precipitación con una base, por ejemplo con amoníaco, y la calcinación del hidróxido de titanio formado.

- 40 La patente US 6 001 326 describe un proceso para producir dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) monodisperso y cristalino, en el cual, según la patente, se prepara una solución preferida de cloruro de titanilo que permite separar dióxido de titanio por precipitación espontánea de la solución y por tanto también permite controlar la producción de rutilo y anatasa, entre otras formas, mediante la temperatura y la duración de la precipitación. El proceso comprende una preparación inicial de una solución de oxiclورو de titanilo 1,5 M, que luego se diluye con agua hasta 0,2-1,2 M, tras lo cual se deja que el dióxido de titanio precipite espontáneamente de la disolución, sin añadir cristales nucleantes, por ejemplo a 15-70°C, para obtener la forma rutilo, o a 70-155°C para enriquecer la forma anatasa. En la descripción del estado técnico anterior esta patente se refiere al empleo de dióxido de titanio, entre otros, como fotocatalizador o pigmento, pero no se menciona que los productos preparados según el proceso descrito posean alguna actividad fotocatalítica.

- 50 Song y otros – véase su publicación en Metals and Materials Intern. 8(1), 2002, págs. 103-109 – han preparado de manera análoga a Kim y otros (US-6 001 326) rutilo a 50°C partiendo de una solución de cloruro de titanilo, con una concentración de TiO<sub>2</sub> de 32-56 g/l. Según esta publicación, la actividad del rutilo en cuestión era mejor que la de un TiO<sub>2</sub> P-25 comercial (Degussa Co.) en una reacción fotocatalítica efectuada con el uso de luz UV en una solución acuosa de 4-clorofenol o Cu-,Pb-EDTA.

- 55 Según Li y otros (J. Mater. Chem. 12 (2002) 1387) el rutilo se produce en solución acuosa de tetracloruro de titanio a cualquier concentración y a una temperatura inferior a 50°C y predominantemente se genera anatasa a temperaturas superiores a 80°C, con independencia del uso de cristales nucleantes. Las reacciones de hidrólisis descritas por estos autores son lentas. Partiendo de una solución de oxiclورو de titanilo, resultante de la hidrólisis de tetracloruro de titanio en una disolución acuosa (0,28 mol/l de TiCl<sub>4</sub> corresponden a 22,4 g/l de TiO<sub>2</sub>) a una temperatura de 95°C, obtuvieron, durante su precipitación con núcleos de rutilo, mayormente anatasa y solo 35,5% de rutilo. Según esta publicación se puede emplear nanorutilo, por ejemplo, como agente absorbente de UV en productos cosméticos, pigmentos y plásticos.

- 65 En la patente US 4 944 936 se ha producido dióxido de titanio hidratado en forma rutilo a partir de una disolución de oxiclورو de titanilo con núcleos de dióxido de titanio, efectuando la precipitación en el punto de ebullición de la

solución acuosa y calcinando a 600-1100°C el producto resultante. Según esta patente el objeto del proceso ha sido la obtención de una distribución de tamaño de partícula lo más estrecha posible. Sin embargo a temperaturas de calcinación elevadas el cristal tiende a incrementar su tamaño y a disminuir su superficie específica.

5 La patente EP 0 505 022 describe un proceso que produce un dióxido de titanio de uso preferente para pigmentos. En el proceso se añaden núcleos de cristales de dióxido de titanio a una solución acuosa de halogenuro titánico y la precipitación se realiza en un recipiente cerrado bajo presión, a una temperatura de 150-300°C. Además la mezcla se somete a un tratamiento de ultrasonidos durante el calentamiento, a fin de mejorar las propiedades pigmentarias. Conforme a la patente se puede emplear rutilo o anatasa como cristales nucleantes, según la forma que se desee obtener. Como es sabido, para la formación de partículas pigmentarias de dióxido de titanio se prefiere temperatura y presión elevadas.

15 Los catalizadores que actúan en la región de la luz visible se han preparado dopando anatasa con nitrógeno o con metales de transición. No obstante aún se necesitan procesos para elaborar catalizadores eficientes en región de la luz visible, que sean adecuados para una producción industrial. En particular un fotocatalizador para uso interior y para espacios públicos e industriales, donde se emplee iluminación fluorescente.

#### Objeto de la presente invención

20 La presente invención tiene por objeto proporcionar un proceso para la preparación de un fotocatalizador que tenga un rendimiento excelente en la región de la luz visible y que sea preferiblemente eficiente también en la región de la luz visible.

25 Asimismo es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de un producto de dióxido de titanio que sea muy útil como fotocatalizador, en el que se puedan usar materiales de partida económicos y fácilmente obtenibles, así como etapas de proceso sencillas.

#### Descripción breve de las figuras

30 La figura 1 muestra el equipo empleado para ensayar la fotoactividad en el contexto de la presente invención. La figura 2 muestra los espectros de excitación de una lámpara fluorescente (rendimiento de la luminaria, UV cercano: 0,72 W/m<sup>2</sup>, VIS: 92 W/m<sup>2</sup>) en la región UV y en la región de la luz visible (VIS) (indicada en el gráfico por una línea continua), respectivamente, y el espectro de una lámpara de xenón (rendimiento de la luminaria, UV cercano: 1,24 W/m<sup>2</sup>, VIS: 1080 W/m<sup>2</sup>) con un filtro de luz a 385 nm (indicada en el gráfico por una línea punteada).

#### Descripción de la presente invención

40 En el proceso de la presente invención, para elaborar producto particulado de dióxido de titanio se precipita dióxido de titanio hidratado (TiO<sub>2</sub> x H<sub>2</sub>O) de una solución acuosa de oxiclورو de titanio, añadiendo a la solución partículas de dióxido de titanio como cristales nucleantes. Luego el producto resultante de la precipitación se aísla y se calcina. El proceso se caracteriza porque los cristales nucleantes se añaden a una solución acuosa de oxiclورو de titanio que tiene un contenido > 90 g de TiO<sub>2</sub>/l calculado como TiO<sub>2</sub>, porque la precipitación se realiza a una temperatura de 50-100°C, que es inferior al punto de ebullición de dicha solución acuosa, y a presión normal, y porque el producto precipitado y aislado se calcina a una temperatura de 100-500°C, para obtener un producto calcinado con más de un 70% de cristales de rutilo.

50 Para el dióxido de titanio hidratado también se usa el nombre corriente de dióxido de titanio, tal como se conoce habitualmente en el sector.

Además, como presión normal se entiende en este caso la presión ambiental, es decir, que la etapa de precipitación no se lleva a cabo bajo presión.

55 Ahora se ha visto que durante la precipitación de dióxido de titanio a partir de una disolución acuosa de oxiclورو de titanio, empleando las condiciones de la presente invención y añadiendo cristales nucleantes, se obtiene de modo sorprendente un producto de dióxido de titanio fotocatalíticamente muy activo. Además, usando el proceso se puede obtener un producto de dióxido de titanio que también es activo fotocatalíticamente en la región de la luz visible. Las condiciones de precipitación de la presente invención, tal como están definidas en la parte caracterizadora de la reivindicación 1, y la adición de cristales nucleantes de dióxido de titanio producen partículas de dióxido de titanio con una estructura inesperadamente ventajosa que influye en la actividad fotocatalítica.

65 Asimismo, en las condiciones de la presente invención, es decir a dicha concentración de la solución acuosa del dióxido de titanio y a presión normal, la temperatura por debajo del punto de ebullición puede variarse sin afectar sustancialmente la forma cristalina del producto precipitado. Se encontró que en estas condiciones la adición de cristales nucleantes es suficiente para forzar que el producto adquiriera principalmente la forma cristalina de rutilo al precipitar, incluso en presencia de iones sulfato, lo cual es sorprendente porque es sabido que el sulfato favorece la

precipitación en forma anatasa.

También se vio que la precipitación tiende al rutilo, independientemente de la forma de los cristales nucleantes empleados.

5 Estas observaciones no eran de esperar, porque, conforme al estado técnico previo, la forma del cristal precipitante, es decir la formación de anatasa o de rutilo se ve afectada sustancialmente por la temperatura de precipitación y/o posiblemente por la forma de los núcleos cristalinos añadidos.

10 Con el proceso de la presente invención, en comparación con la precipitación espontánea, se puede producir, por ejemplo, rutilo con cristales de pequeño tamaño a una temperatura superior a 70°C, aumentando así la fotoactividad del producto, preferiblemente en la región de la luz visible.

15 La solución acuosa de oxiclورو de titanio empleada en la precipitación de la presente invención puede prepararse por cualquier método conocido del estado técnico, por ejemplo a partir de un tetracloruro de titanio comercial y agua. Los materiales de partida como el tetracloruro de titanio se pueden purificar para librarlos de posibles contaminantes, si es necesario.

20 En el proceso de la presente invención se emplean soluciones de oxiclورو de titanio con contenidos superiores a 90 g, por ejemplo 91 g, de TiO<sub>2</sub> en un litro de solución, calculados como dióxido de titanio. Según una forma de ejecución preferida, el contenido de la solución acuosa de oxiclورو de titanio a precipitar es de 95-300 g de TiO<sub>2</sub>/l, preferiblemente 100-250 g de TiO<sub>2</sub>/l, con mayor preferencia 150-230 g de TiO<sub>2</sub>/l. Sin añadir núcleos cristalinos, una disolución acuosa de oxiclورو de titanio con un contenido de TiO<sub>2</sub> de 200 g /l no precipitaría dióxido de titanio hidratado en un tiempo razonable. Naturalmente la dilución con agua y el incremento de la cantidad de núcleos  
25 cristalinos añadidos aceleran la velocidad de precipitación.

La solución de oxiclورو de titanio formada en la presente invención no necesita ninguna dilución adicional con agua en la etapa de precipitación y así mejora el ahorro de agua en los procesos.

30 Durante la etapa de precipitación se añade dióxido de titanio particulado como núcleos cristalinos a la solución de dióxido de titanio y, debido a esta adición, la forma cristalina del producto precipitante es guiada en las condiciones de la presente invención hacia una dirección fotocatalíticamente preferida. Además se encontró que durante la etapa de precipitación de la presente invención también se puede variar la cantidad de núcleos cristalinos añadidos con el fin de ajustar la fotoactividad del producto, teniendo en cuenta las diversas necesidades de las aplicaciones finales.  
35 Así, por ejemplo, se puede añadir un 0,5-10% en peso de partículas de dióxido de titanio, preferiblemente 1-7% en peso, con mayor preferencia 1,5-5% en peso, por ejemplo 2-5% en peso, basado en el contenido total calculado de titanio en la disolución de oxiclورو de titanio y expresado como TiO<sub>2</sub>, según la actividad fotocatalítica deseada del producto final. Las partículas se agregan preferentemente en suspensión, por ejemplo en suspensión acuosa, a la solución que debe precipitarse. El contenido en TiO<sub>2</sub> de la suspensión puede ser, por ejemplo, de 5-100 g/l, con preferencia 10-80 g/l, con mayor preferencia 10-50 g/l, por ejemplo 15-40 g/l. El tamaño medio del cristal (diámetro medio) de los núcleos añadidos está comprendido preferentemente en el intervalo de 1-15 nm, por ejemplo 5-15 nm, medido, por ejemplo, mediante el método de difracción de rayos X.

45 Por tanto los cristales nucleantes empleados en la precipitación pueden estar, por ejemplo, en forma rutilo o en una forma anatasa y se pueden preparar por métodos descritos en la literatura. Los núcleos de rutilo pueden prepararse, por ejemplo, peptizando una solución de titanato sódico con ácido clorhídrico y los núcleos de anatasa se pueden preparar hidrolizando una disolución de TiOSO<sub>4</sub> (Barksdale J., Titanium, its occurrence, chemistry, and technology [*Titanio, su incidencia, química y tecnología*], The Ronald Press Company, Nueva York, 1949, p. 160 y p. 253). Los núcleos cristalinos se usan preferiblemente con un exceso del 20% de rutilo.

50 Además, conforme a la presente invención, la temperatura de la disolución precipitada durante toda la etapa de precipitación está comprendida, por debajo del punto de ebullición de la solución, entre 50-100°C, preferiblemente entre 60 y por debajo de 100°C, con mayor preferencia 70-98°C. El rendimiento de la precipitación por unidad de tiempo se puede incrementar subiendo la temperatura de precipitación dentro de los límites de la presente invención.  
55 De este modo también se facilita el tratamiento de la solución de oxiclورو de titanio respecto al desprendimiento de los vapores de cloruro. Según una forma de ejecución preferida, la etapa de precipitación se realiza en un intervalo de temperatura de 89-95°C.

60 Naturalmente la duración de la precipitación depende de la concentración de la disolución acuosa empleada, de la temperatura de precipitación y de la cantidad de núcleos cristalinos agregados. Como ejemplo preferente cabe citar 1-24 h, preferiblemente 2-10 h, por ejemplo 2-5 h.

65 El precipitado ácido obtenido de la etapa de precipitación se separa de la solución, normalmente por filtración y se lava del modo conocido en esta técnica. El lavado permite minimizar el contenido residual de cloruros y cationes en el producto.

El producto precipitado, que una vez aislado se halla en forma de dióxido de titanio hidratado, se neutraliza luego, preferiblemente, a pH 6-10, preferiblemente a pH 7-9, con mayor preferencia a pH 7-8. La neutralización se realiza con una base tal como hidróxido sódico o amoníaco y también influye ventajosamente en las propiedades catalíticas del producto final, pues permite incrementar la conversión de CO<sub>2</sub>, si es necesario, y/o disminuir el porcentaje de los intermedios formados durante la descomposición. El producto aislado y opcionalmente neutralizado se puede secar. El secado se puede efectuar a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 500°C, preferiblemente a 100-500°C, más preferiblemente a 100-300°C, con mayor preferencia a 100-250°C. El secado puede durar 0,5-5 h, por ejemplo 1-3 h.

Según la presente invención, el producto preparado mediante el proceso se calcina del modo conocido en la técnica, empleando por ejemplo un horno, porque, inesperadamente, resulta que la calcinación también tiene unos efectos ventajosos en las propiedades del producto, entre otras, en el tamaño y/o en la estructura del cristal. La actividad fotocatalítica del producto precipitado se obtiene calcinándolo a una temperatura entre 100-500°C, preferiblemente entre 150-400°C, por ejemplo a 150-300°C. Las calcinaciones pueden durar 0,5-5 h, preferiblemente 1-3 h. Al igual que la etapa de precipitación, la etapa de calcinación tampoco se realiza en condiciones de presurización, sino a la presión normal.

El producto aislado y opcionalmente neutralizado puede someterse luego separadamente a las etapas de secado y calcinación o bien a ambas operaciones efectuadas en la misma etapa.

Como es sabido en este campo, el producto de dióxido de titanio precipitado que contiene agua de cristalización (dióxido de titanio hidratado) desprende agua.

El tamaño de cristal del producto según la presente invención puede variarse dentro de los límites del proceso. El tamaño de cristal se puede incrementar, entre otras medidas, mediante una etapa de calcinación. El diámetro medio de los cristales precipitados puede variar preferiblemente dentro de un intervalo que no supere 50 nm, por ejemplo 1-50 nm, preferiblemente 5-30 nm, con mayor preferencia 5-20 nm, por ejemplo 5-15 nm. Los cristales también se pueden aglomerar durante la calcinación y, en caso necesario, se pueden moler para obtener el tamaño de partícula deseado. El tamaño se puede determinar, por ejemplo, mediante difracción por rayos X.

Además el proceso de la presente invención permite obtener un producto de dióxido de titanio fotocatalíticamente activo cuya superficie específica puede variar, por ejemplo, dentro del intervalo de 10-500 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 10-300 m<sup>2</sup>/g, con mayor preferencia 15-200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo 15-100 m<sup>2</sup>/g, dependiendo, entre otras cosas, de las condiciones de precipitación, de la temperatura de calcinación y/o de la adición de sulfato. La superficie específica del producto de la presente invención puede determinarse, por ejemplo, mediante absorción de nitrógeno, usando la conocida técnica BET.

El proceso de la presente invención permite elaborar un producto con una estructura cristalina fotocatalíticamente muy activa y además también se pueden variar las condiciones de dicho proceso para modificar las características fotocatalíticas del producto precipitado dentro de los límites de la presente invención, por ejemplo, para obtener un producto que tenga una actividad fotocatalítica eficiente en la región UV y también sustancialmente en la región de la luz visible.

Por lo tanto el proceso de la presente invención proporciona un producto de dióxido de titanio que posee una estructura porosa excelente, con actividad fotocatalítica. Con especial preferencia el producto de TiO<sub>2</sub> preparado tiene una estructura con una actividad en la región de la luz visible sustancialmente mejor que los preparados por procesos conocidos del estado técnico anterior.

Según una forma de ejecución preferida se elabora un producto de dióxido de titanio que en más del 80%, pero con mayor preferencia en más del 90%, tiene la forma cristalina de rutilo.

Además en la etapa de precipitación del proceso de la presente invención también pueden añadirse otras sustancias y compuestos, siguiendo la práctica corriente en los catalizadores, por ejemplo nitrógeno o azufre, o un metal como el hierro, cromo o cobalto, a fin de modificar las propiedades del producto precipitado. Según una forma de ejecución preferida, la superficie específica del producto de dióxido de titanio precipitado se incrementa añadiendo sulfato, bien en forma salina (en solución o como sólido) o en forma de ácido sulfúrico (en solución), a la solución de oxocloruro de titanio que debe precipitarse. La cantidad de sulfato añadido puede ser del 1-5% en peso, preferiblemente del 1-3% en peso. Se vio que la adición de sulfato retardaba la precipitación, como al bajar la temperatura de precipitación. Al mismo tiempo aumentó la superficie específica del producto.

Para formar cristales durante la etapa de precipitación de la presente invención no se trabaja a temperaturas por encima del punto de ebullición de la solución ni a presión; los cristales se precipitan a una temperatura inferior a la del punto de ebullición de la solución y a presión normal. El dióxido de titanio hidratado, tras separarlo por filtración, lavarlo y, opcionalmente, neutralizarlo, se calcina preferentemente como se ha descrito arriba, de manera que la formación de los cristales puede controlarse en dos etapas. En una forma de ejecución preferida la calcinación se realiza a las temperaturas arriba citadas, preferiblemente inferiores a 400°C, por ejemplo a 200-300°C.

Normalmente, el producto del proceso según la presente invención puede convertir gases nocivos, por ejemplo formaldehído, acetaldehído y/o tolueno en dióxido de carbono. Empleando preferentemente un tiempo de medición de 1 hora y 15 minutos y como fuente lumínica una lámpara de xenón con un filtro de luz a 385 nm (correspondiente a luz diurna), en un dispositivo de medición como el de la figura 1, descrito en la sección de ejemplos, la conversión en dióxido de carbono puede ser típicamente de más del 70%, por ejemplo 70-90%, preferiblemente hasta el 100%.

El producto de dióxido de titanio preparado conforme a la presente invención se puede usar como fotocatalizador, preferiblemente como un fotocatalizador que funcione al menos en la región UV, con mayor preferencia en la región UV y en la región de la luz visible.

El producto de dióxido de titanio preparado según la presente invención se puede usar para la purificación catalítica del aire y del agua, preferiblemente para purificar el aire interior de, por ejemplo, los recintos interiores abiertos al público o espacios interiores en ambientes privados, a fin de eliminar gases nocivos, por ejemplo formaldehído, acetaldehído o tolueno en edificios y automóviles.

El producto también se puede usar en recubrimientos autolimpiantes.

Además se proporciona un fotocatalizador que comprende como componente fotocatalítico el producto de dióxido de titanio preparado según la presente invención. El fotocatalizador puede comprender el producto preparado según la presente invención como único catalizador o además uno o más agentes fotocatalíticamente activos de otro tipo y, opcionalmente, uno o más soportes adecuados para un fotocatalizador, preferiblemente un soporte inerte.

El dióxido de titanio preparado conforme a la presente invención también puede formularse como una composición fotocatalítica, del modo conocido en la especialidad. El dióxido de titanio hidratado fotocatalítico preparado según la presente invención puede, por ejemplo, pulverizarse o incorporarse a una suspensión de recubrimiento, por ejemplo para un proceso de revestimiento. Por tanto el fotocatalizador puede existir en forma de polvo o de recubrimiento. El recubrimiento puede estar compuesto, por ejemplo, por mezclas de revestimiento conocidas, útiles para espacios interiores, a las cuales se incorporan mezclas del producto de la presente invención y opcionalmente otros agentes fotocatalíticamente activos o soportes inertes.

Un producto revestido se puede preparar recubriendo una o más superficies del producto, al menos parcialmente, con un fotocatalizador elaborado conforme a la presente invención. Asimismo se proporciona un producto, tal como una pared o una ventana, cuya superficie va recubierta, al menos en parte, con dicho fotocatalizador, por ejemplo con un recubrimiento fotocatalítico.

La presente invención se ilustra haciendo referencia a la siguiente sección de ejemplos. De no indicarse lo contrario, los materiales de partida y las demás sustancias son productos comercialmente disponibles o se pueden preparar mediante técnicas del estado técnico precedente. Los núcleos cristalinos se prepararon tal como está descrito en la sección descriptiva.

## Ejemplos

La actividad del producto fotocatalítico de la presente invención se puede evaluar descomponiendo aldehído y tolueno simultáneamente en fase gaseosa. Los ensayos pretenden normalmente reflejar al máximo las condiciones naturales. Realmente el aire nunca está "limpio y seco". Siempre contiene vapor de agua, dióxido de carbono y partículas sólidas. En el ensayo, el aire a temperatura ambiente y a presión normal se puede ajustar a un contenido inicial de 400 ppm de dióxido de carbono y 10.000 ppm de agua. La descomposición de compuestos orgánicos y la generación de dióxido de carbono se puede controlar con un espectrómetro FTIR. La muestra de dióxido de titanio se muele en un mortero y se mezcla con agua para formar una suspensión. La suspensión se vierte en una placa de Petri, de manera que el contenido de  $\text{TiO}_2$  en la placa sea de  $10 \text{ g/m}^2$ . La placa de Petri se coloca en un horno a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante la noche. Como fuente lumínica se puede usar, por ejemplo, una lámpara de xenón de 300 W con un filtro de luz a 385 nm o una lámpara fluorescente Dulux F 24W/830. Esta lámpara fluorescente que se emplea en el ensayo es de uso común en los edificios abiertos al público. La iluminación que se consigue con la lámpara de xenón equipada con un filtro de luz a 385 nm puede considerarse como correspondiente a la luz diurna. En la figura 2 se muestran los espectros típicos de excitación.

En la figura 1 se muestra el equipo de medición empleado.

Inicialmente se dirigió al equipo aire que contenía agua y dióxido de carbono. Después de equilibrar los contenidos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se añadió el aldehído ( $1 \mu\text{l}$  en una solución acuosa al 25%) y tolueno ( $0,2 \mu\text{l}$ ) y tras la equilibración de estos contenidos se conectó la lámpara deseada. La iluminación se mantuvo durante 1 hora y 15 minutos y al final se barrió el reactor con aire sintético.

La velocidad media de formación de  $\text{CO}_2$  se calculó basándose en la cantidad total de dióxido de carbono formado. Las velocidades de descomposición del acetaldehído y del tolueno se ajustaron a una ecuación cinética de reacción

de primer orden, tomando como base de cálculo la eliminación de acetaldehído y tolueno de la fase gaseosa. Los resultados se expresan en cifras relativas. Respecto a la actividad catalítica, la eficiencia de la formación de dióxido de carbono es una de las variables más importantes y por tanto su valor fue considerado como una medida de la eficiencia fotocatalítica en los ensayos realizados.

5

#### Ejemplo 1

Se preparó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico precipitando un volumen de 500 ml de solución de oxiclورو de titanio (236 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 330 g/l de HCl) con núcleos de rutilo ( $\text{TiO}_2$  30 g/l) añadidos al 3%, calculado sobre la base de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó tres horas a 80°C y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$  hidratado fue del 98,3%. El precipitado ácido formado se separó por filtración y se lavó con exceso de agua. El precipitado ácido obtenido se neutralizó luego con amoníaco (200-400 g/l) hasta pH 6 y la mezcla se agitó durante media hora. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada caliente. Después se secó en aire a 200°C durante una hora.

10

El contenido de rutilo del producto fue mayor del 99,5%, medido por difracción de rayos X del polvo. El tamaño de cristal del rutilo se midió en base al ensanchamiento del pico del patrón de difracción de rayos X del rutilo, usando la ecuación de Scherrer. El tamaño de cristal resultante fue de 10 nm. La superficie específica se determinó mediante la técnica BET, basándose en la absorción de nitrógeno, y dio 126 m<sup>2</sup>/g.

15

En un ensayo de fotoactividad el producto convirtió totalmente los materiales de partida en dióxido de carbono dentro del periodo de medición (una hora y 15 minutos). La velocidad relativa de formación de dióxido de carbono fue de 205 ppm/h, empleando el filtro a 385 nm, la velocidad de descomposición del aldehído -10,7 y la velocidad de descomposición del tolueno -1,6.

20

#### Ejemplo 2

Se preparó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico como en el ejemplo 1. Sin embargo el precipitado obtenido se calcinó durante una hora a varias temperaturas. Las temperaturas elegidas fueron 300°C, 400°C, 500°C y 700°C. Las propiedades medidas y los resultados de la fotoactividad se indican en la tabla 1.

30

#### Ejemplo 3

Se precipitó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico (5000 ml) de una solución de oxiclورو de titanio (208,5 g/l de  $\text{TiO}_2$ ) con núcleos de rutilo ( $\text{TiO}_2$  30 g/l) añadidos al 2%, calculado sobre la base de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó tres horas a 90°C y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$  fue del 96%. Se añadieron 3 l de agua a la suspensión y tras la sedimentación del precipitado se descartó el exceso. Luego el precipitado se separó por filtración y se lavó con exceso de agua. El precipitado ácido se neutralizó luego con hidróxido sódico hasta pH 8 y la mezcla se agitó durante media hora. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada caliente. Después se secó a 270°C durante cuatro horas y el pH medido fue de 9,9. Las propiedades medidas y los resultados de la fotoactividad se indican en la tabla 1.

35

40

#### Ejemplo 4

Se precipitó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico de un volumen de 5000 ml de una solución de oxiclورو de titanio (214,5 g/l de  $\text{TiO}_2$ ) con núcleos de rutilo ( $\text{TiO}_2$  30 g/l) añadidos al 1,5%, calculado sobre la base de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó tres horas y 45 minutos a 90°C y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$  fue del 94,2%. Se añadieron 3 l de agua a la suspensión y tras la sedimentación del precipitado se descartó el exceso. Después el precipitado se separó por filtración y se lavó con exceso de agua. El precipitado ácido se neutralizó luego con hidróxido sódico hasta pH 10 y la mezcla se agitó durante media hora. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada caliente. Después se secó a 200°C durante una hora. Las propiedades medidas y los resultados de la fotoactividad se indican en la tabla 1.

45

50

#### Ejemplo 5

El dióxido de titanio hidratado fotocatalítico se precipitó como en el ejemplo 1, pero se sustituyeron los núcleos de rutilo por núcleos de anatasa. La precipitación duró cuatro horas y el rendimiento fue del 94,2%. El precipitado se neutralizó y se secó como en el ejemplo 1.

55

El contenido de rutilo del producto fue superior al 79%, medido por difracción de rayos X del polvo. Los resultados de la medición de las otras propiedades y de la fotoactividad están indicados en la tabla 1.

#### Ejemplo 6

El dióxido de titanio hidratado fotocatalítico se precipitó como en el ejemplo 1, pero la temperatura de precipitación fue de 70°C. La precipitación duró dos horas y el rendimiento fue del 92,5%. El precipitado se neutralizó como en el ejemplo 1 y se secó a 300°C durante una hora.

65

El contenido de rutilo del producto fue superior al 99,5%, medido por difracción de rayos X del polvo. Los resultados

de la medición de las otras propiedades y de la fotoactividad están indicados en la tabla 1.

#### Ejemplo 7

5 Se precipitó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico (700 ml) de una solución de oxiclورو de titanio (194 g/l de  $\text{TiO}_2$ ) con núcleos de rutilo ( $\text{TiO}_2$  30 g/l) añadidos al 5%, calculado sobre la base de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó dos horas a 95°C y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$  hidratado fue del 96,8%. El precipitado se separó por filtración y se lavó con cinco litros de agua. El precipitado ácido se neutralizó luego con hidróxido sódico hasta pH 7 y la mezcla se agitó durante media hora a 40°C. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada caliente. Después se secó a 200°C durante una hora y la medición del pH dio 8,1.

15 El contenido de rutilo del producto fue superior al 99,5%, medido por difracción de rayos X del polvo. El grado de conversión de los materiales de partida en  $\text{CO}_2$  por medio del producto llegó hasta el 90% durante el periodo de medición del ensayo de fotoactividad. Los resultados de medición de otras propiedades y de la fotoactividad están indicados en la tabla 1.

#### Ejemplo 8

20 Se precipitó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico (700 ml) de una solución de oxiclورو de titanio (194 g/l de  $\text{TiO}_2$ ), a la cual se había añadido 3% de  $\text{SO}_4^{2-}$  como sulfato sódico (200 g/l, Merck de pureza analítica), con núcleos ( $\text{TiO}_2$  30 g/l) añadidos al 4%, calculado sobre la base de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó dos horas a 95°C y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$  fue del 97,5%. El precipitado se separó por filtración y se lavó con cinco litros de agua. El precipitado ácido se neutralizó luego con hidróxido sódico hasta pH 7 y la mezcla se agitó durante media hora a 40°C. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada caliente. Luego se secó a 200°C durante una hora y la medición del pH dio 7,9.

25 El contenido de rutilo del producto fue superior al 99,5%, medido por difracción de rayos X del polvo. La medición del contenido de sulfuro del producto dio 0,37%. Los resultados de medición de otras propiedades y de la fotoactividad están indicados en la tabla 1.

#### Ejemplo 9

30 Se precipitó dióxido de titanio hidratado fotocatalítico (700 ml) de una solución de oxiclورو de titanio (194 g/l de  $\text{TiO}_2$ ), a la cual se había añadido 5% de  $\text{SO}_4^{2-}$  como solución de ácido sulfúrico (200 g/l, Merck de pureza analítica), con núcleos de rutilo ( $\text{TiO}_2$  30 g/l) añadidos al 4%, calculado sobre la base de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó dos horas a 95°C y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$  fue del 95,5%. El precipitado se separó por filtración y se lavó con cinco litros de agua. El precipitado ácido se neutralizó luego con hidróxido sódico hasta pH 7 y la mezcla se agitó durante media hora a 40°C. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada caliente. Después se secó a 200°C durante una hora y la medición del pH dio 7,4.

40 El contenido de rutilo del producto fue superior al 88,5%, medido por difracción de rayos X del polvo. La medición del contenido de sulfuro del producto dio 0,67%. Los resultados de medición de otras propiedades y de la fotoactividad están indicados en la tabla 1.

#### Ejemplo de referencia 1 (Metals and Materials 2002 p. 103)

45 Primero se diluyó  $\text{TiCl}_4$  con agua, de manera que la concentración calculada en  $\text{TiO}_2$  fue de 56 g/l. La solución se calentó a 50°C y se agitó a esta temperatura durante 4 horas. El rendimiento fue del 94,6%. El precipitado se separó por filtración y se lavó con 1,7 litros de agua. La torta se neutralizó hasta pH añadiendo hidróxido sódico. Por último el precipitado se filtró, se lavó y se calcinó a 200°C.

50 El contenido de rutilo del producto fue superior al 88,5%, medido por difracción de rayos X del polvo. Los resultados de medición de otras propiedades y de la fotoactividad están indicados en la tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 2 (según la patente EP-0.444.789, ejemplo 10)

55 Como materiales de partida para producir rutilo con cristales de pequeño tamaño se usó una solución de tetracloruro de titanio en ácido clorhídrico (200 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 345 g/l de HCl) y una solución de carbonato sódico (250 g/l). En el fondo de un frasco de precipitación de dos litros de capacidad se introdujeron 638 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 12 ml de agua. El frasco de tres bocas va equipado con un agitador en la boca central y las otras van provistas respectivamente de un termómetro y un embudo de adición para oxiclورو de titanio. Se conectó el agitador y la solución se calentó a 40°C. A esta solución se añadieron lentamente 350 ml de oxiclورو de titanio. En esta etapa no se calentó la solución, solo se agitó. Una vez completada la adición de oxiclورو de titanio, la suspensión contenía 90 g/l de  $\text{TiO}_2$  y la concentración de ácido clorhídrico era de 10 g/l. La temperatura se aumentó lentamente hasta 80°C y la mezcla se agitó a esta temperatura durante 30 minutos. Al final se añadió hidróxido sódico a la mezcla y el pH subió hasta 4,5. El precipitado se separó por filtración y se lavó con agua.



La calcinación se llevó a cabo a una temperatura de 200°C durante una hora. El producto tenía un 99,5% de forma rutilo. En el ensayo de fotoactividad el producto convirtió los materiales de partida en un 38% de dióxido de carbono durante el periodo de medición. Los resultados de medición de otras propiedades y de la fotoactividad se indican en la tabla 1.

5

**Ejemplo de referencia 3**

Un producto fotocatalítico comercial de Degussa, P25, que es una mezcla de anatasa y rutilo. Los resultados de medición de las propiedades y de la fotoactividad se indican en la tabla 1.

10

**Ejemplo de referencia 4**

Producto de anatasa dopado con nitrógeno (0,15% de N). Los resultados de medición de las propiedades y de la fotoactividad se indican en la tabla 1.

15

Tabla 1: cifras obtenidas con los productos y resultados de fotoactividad, empleando una lámpara de xenón y un filtro de luz a 385 nm

Ej.	Precipitación t(°C) núcleos*		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Calcinación t(°C)	Superficie específica m <sup>2</sup> /g	Tamaño de cristal nm*	CO <sub>2</sub> producido ppm/h	Descomposición de aldehído	Descomposición de tolueno
1	80	3% r	-	200	126	10 r	205	10,7	1,6
2	80	3% r	-	300	50	17 r	128	5,0	0,7
2	80	3% r	-	400	32	22 r	76	6,3	0,3
2	80	3% r	-	500	21	35 r	23	1,0	0,1
2	80	3% r	-	700	11	62 r	12	0,1	0,1
3	90	2% r	-	270	47	16 r	150	6,9	0,9
4	90	1,5% r	-	200	67	12 r	189	4,9	1,0
5	80	3% a	3%	200	202	10 a 9 r	107	3,0	1,3
6	70	3% r	-	300	35	20 r	34	1,2	0,7
7	95	5% r	-	200	123	9 r	152	13	1,3
8	95	4% r	3%	200	134	9 r	178	18	3,1
9	95	4% r	5%	200	150	8 a 8 r	129	8,9	2,1
ref1	50	0	-	200	145	7 r	130	9,3	1,2
ref2	50	0		200	111	12 r	63	4,4	0,3
ref3 anat+rut					50	21 a 14 r	45	9,7	0,5
ref4 dop.-N					110	13 a	37	2,1	0,5

\*r forma rutilo y a forma anatasa

20

La descomposición de aldehído (1 µl en una disolución acuosa al 25%) y de tolueno (0,2 µl) por el producto de la presente invención dio una velocidad relativa de formación de dióxido de carbono de al menos 130 ppm/h y unas velocidades relativas de descomposición de aldehído y tolueno superiores a 10 y 1,5 respectivamente, utilizando el filtro de 385. Preferiblemente la velocidad relativa de formación de dióxido de carbono fue de al menos 160 ppm/h y las velocidades relativas de descomposición de aldehído y tolueno superiores a 10 y 1,5 respectivamente, utilizando el filtro de 385.

25

Además, en comparación con productos comercialmente disponibles basados en mezclas de anatasa-rutilo o en anatasa dopada con nitrógeno, el producto de la presente invención tiene una eficiencia como fotocatalizador para convertir tolueno y aldehído en dióxido de carbono mayor del 100%, preferiblemente mayor del 150% y sobre todo mayor del 250%, medida con una lámpara de xenón y luz a través de un filtro a 385 nm.

30

**Ejemplo 10** Ensayo de aplicación

35

En cada tubo de ensayo lleno de agua se pesaron, respectivamente, cantidades iguales del producto del ejemplo 8, de anatasa dopada con nitrógeno y de una mezcla comercial de anatasa-rutilo. En cada tubo de ensayo se introdujo una gota de azul de metileno. Como fuente lumínica se usó una luz de cocina (L 18 W-835 white super, Oy Airam AB). El producto del ejemplo 8 descompuso el azul de metileno de manera completamente distinta en comparación con las otras muestras. El tubo de ensayo azul se aclaró en el caso del ejemplo 8 y el color desapareció totalmente. En cambio los otros tubos de ensayo quedaron azules.

40

**Ejemplo 11** Ensayo de aplicación

5 Se pesaron 7,5 g del producto del ejemplo 1, 16,9 g de una dispersión acuosa de SiO<sub>2</sub> (30%, Ludox) y 20,8 g de etanol. Se mezclaron homogéneamente los materiales y el barniz se aplicó a brocha sobre una placa metálica como superficie fotocatalítica.

**Ejemplo 12**

10 El producto de la presente invención fue claramente más eficiente, como mínimo un 50% más, que los productos comerciales de mezcla anatasa-rutilo o que la anatasa dopada con nitrógeno en los ensayos de fotoactividad con una lámpara fluorescente Osram Dulux® F 24W/830 como fuente lumínica.

15 Respecto a los procesos del estado técnico precedente, la presente invención tiene la ventaja de que puede usarse una solución de oxiclورو de titanio con menor contenido de agua y un tiempo de precipitación que industrialmente son más favorables. Además el uso de núcleos aumenta la seguridad. La combinación de la citada concentración de la solución precipitante, del uso de núcleos y de la temperatura de precipitación por debajo del punto de ebullición puede proporcionar a la precipitación de rutilo una actividad fotocatalítica claramente más eficiente, que también se puede explotar ventajosamente para las condiciones de iluminación en interiores.

20

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un producto de dióxido de titanio particulado, que consiste en precipitar dióxido de titanio hidratado a partir de una solución acuosa de oxiclورو de titanio añadiendo a la solución partículas de dióxido de titanio en forma de núcleos cristalinos y en aislar y calcinar el producto resultante de la etapa de precipitación, caracterizado porque los núcleos cristalinos se añaden a una solución acuosa de oxiclورو de titanio que tiene un contenido > 90 g de TiO<sub>2</sub>, calculado como TiO<sub>2</sub>, porque la precipitación se efectúa a una temperatura de 50-100°C, que es inferior al punto de ebullición de dicha solución acuosa, y a presión normal, y porque el producto precipitado y aislado se calcina a una temperatura de 100-500°C, para obtener un producto calcinado con más del 70% de sus cristales en forma de rutilo.
2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de oxiclورو de titanio tiene un contenido de 95-300, preferiblemente 100-250, por ejemplo 150-230 g de TiO<sub>2</sub> por litro de solución.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las adiciones de partículas de dióxido de titanio son del 0,5-10% en peso, 1-7% en peso, preferiblemente 1,5-5% en peso, con mayor preferencia 2-5% en peso, calculado sobre la base del contenido total de titanio en la solución de oxiclورو de titanio y expresado como TiO<sub>2</sub>.
4. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de dióxido de titanio se añaden en forma de suspensión, preferiblemente en suspensión acuosa, y el contenido de suspensión respecto a TiO<sub>2</sub> es de 5-100 g/l, 10-80 g/l, preferiblemente 10-50 g/l.
5. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño medio de las partículas de dióxido de titanio que deben añadirse es de 1-15 nm, preferiblemente 5-15 nm.
6. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de dióxido de titanio que deben añadirse tienen la forma cristalina de rutilo y/o anatasa, preferiblemente más del 20% de rutilo.
7. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de precipitación se realiza a una temperatura de 60-100°C, preferiblemente a 70-98°C.
8. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la separación el producto de dióxido de titanio precipitado se lava y se neutraliza con una base hasta un pH de 6-10, preferiblemente de 7-9.
9. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la calcinación se efectúa a una temperatura de 150-400°C.
10. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con su uso se prepara un producto de dióxido de titanio con cristales de diámetro medio menor de 50 nm, preferiblemente 5-30 nm, con mayor preferencia de 5-20 nm.
11. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con su uso se prepara un producto de dióxido de titanio con una superficie específica de 10-500 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 10-300 m<sup>2</sup>/g.
12. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto calcinado tiene más del 80%, preferiblemente más del 90% de sus cristales en forma rutilo.
13. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la solución acuosa de oxiclورو de titanio que debe precipitarse se le añade una cantidad de sulfato que es del 1-5% en peso, calculada sobre la base de la cantidad de TiO<sub>2</sub> en la solución, y que está preferiblemente en forma de un ácido o de una sal.
14. El proceso según una de las reivindicaciones anteriores, para preparar un producto de dióxido de titanio fotocatalíticamente activo.
15. Un proceso según la reivindicación 14, caracterizado porque se prepara un producto de dióxido de titanio con actividad en la región de la luz UV.
16. Un proceso según la reivindicación 15, caracterizado porque se prepara un producto de dióxido de titanio con actividad en la región de la luz visible.

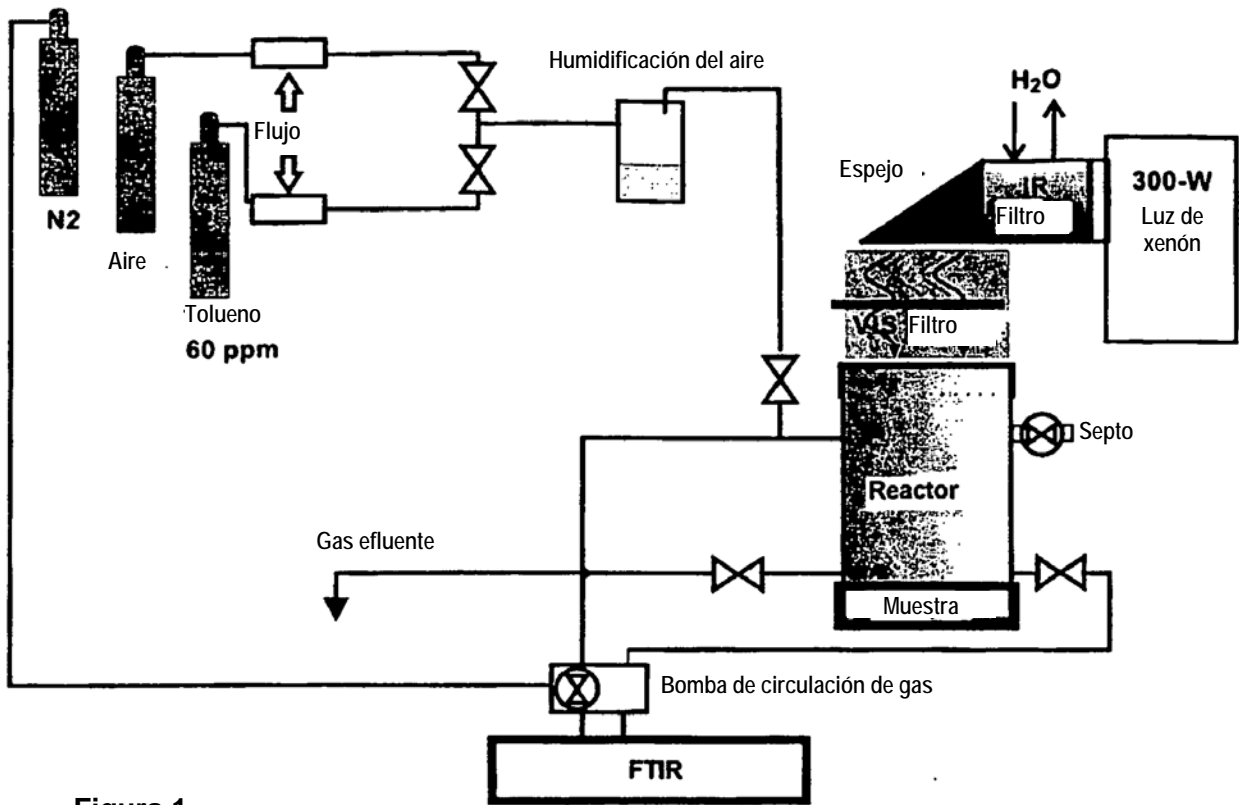


Figura 1

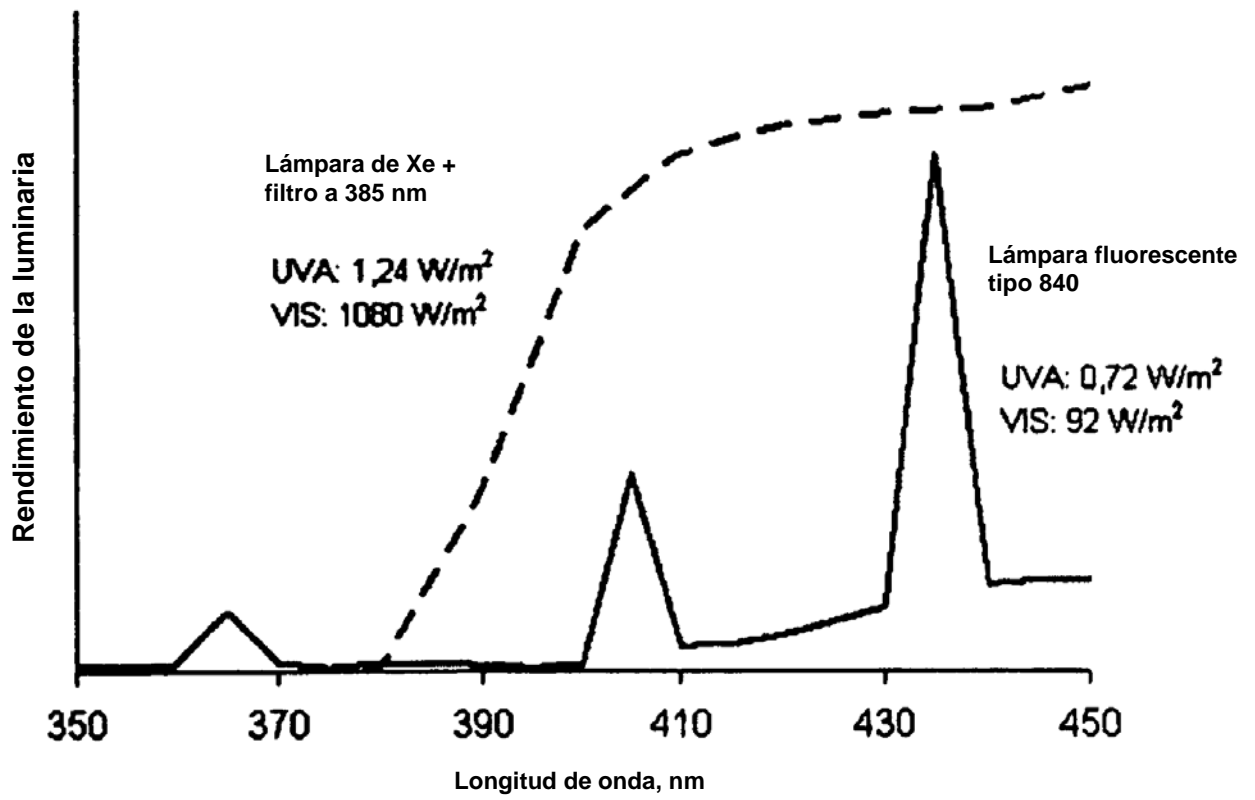


Figura 2