

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 302**

51 Int. Cl.:

C01G 23/053 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2003 E 03712184 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1492729**

54 Título: **Método para la preparación de un fotocatalizador conteniendo dióxido de titanio**

30 Prioridad:

02.04.2002 FI 20020624

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.02.2013

73 Titular/es:

SACHTLEBEN PIGMENTS OY (100.0%)

Titaanitie

28840 Pori, FI

72 Inventor/es:

KARVINEN, SAILA y

LAMMINMÄKI, RALF-JOHAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 396 302 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

Método para la preparación de un fotocatalizador conteniendo dióxido de titanio

5 El invento se refiere a un método para la preparación de un fotocatalizador conteniendo dióxido de titanio.

10 El dióxido de titanio, del cual la mayor porción de producción se utiliza como un pigmento, se prepara con el "método de sulfato", en donde se hace reaccionar un concentrado de ilmenita con ácido sulfúrico a alta temperatura, y se separa hierro de la solución obtenida mediante precipitación en forma de ferrosulfato. La solución sulfato de óxido de titanio de ácido restante se concentra y se calienta hasta su temperatura de ebullición, con la que el titanio se precipita en forma de ácido metatitánico. El precipitado se separa y transforma en dióxido de titanio mediante calcinación a una temperatura de alrededor de 900°C.

15 En un método opcional para la preparación de dióxido de titanio, se neutraliza salmuera de titanio a temperatura ambiente mediante la adición de hidróxido alcalino o amónico, y luego precipita titanio como ácido ortotitánico. La patente DE 3 439 217 describe la neutralización parcial, en donde una porción menor de la solución de sulfato de titanio concentrada se combina primero con álcali entre 85 y 90°C, y esta solución parcial se adiciona a continuación a una solución de sulfato de titanio a una temperatura de 85°C, que se calienta luego hasta el punto de ebullición, con lo que se precipita el titanio.

20 La precipitación bajo varias condiciones de los dióxidos de titanio hidratados incluidos en la producción de pigmento se ha estudiado en Jalava et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, páginas 349 a 361. En adición a la precipitación en el método de sulfato y precipitación de base a partir de una solución de cloruro de titanio, los autores examinan la precipitación a temperaturas entre 70°C y 90°C, con una solución acuosa preparada a partir de sulfato de titanio como el material. El resultado fue ácido metatitánico o ácido ortotitánico, que se produjeron en la solución como las partículas primarias originalmente presentes en la solución adheridas entre sí formando agregados, que luego se unen para formar partículas mayores. El aumento de temperatura y la baja concentración de la solución se observaron para fomentar la producción de ácido ortotitánico. Sin embargo, la precipitación fue lenta y de bajos rendimientos debido a que el titanio en forma iónica precipita solo con un retardo.

25 Además del uso como un pigmento, la aptitud del dióxido de titanio como un fotocatalizador se ha estudiado también ampliamente. El desarrollo de un fotocatalizador que actúa en el área de la luz visible ha sido un objetivo para los químicos durante muchos años. Estos han tenido en mira a un catalizador de TiO₂ que opera con energía solar, que oxidaría contaminaciones de agua o aire. Usualmente el dióxido de titanio en forma de anatasa absorbe la radiación solar a longitudes de onda bajo 390 nm, con lo que la excitación de electrones contribuye a la formación de oxígeno o radicales hidroxilo. Los radicales a su vez descomponen aldehídos, gases de NO_x y disolventes orgánicos. Las ventajas del dióxido de titanio cuando se utiliza como un catalizador incluye inercia química y atoxicidad, implicando todavía el inconveniente de que con ambas formas cristalinas de dióxido de titanio, anatasa y rutilo, la diferencia de energía entre varios estados de excitación de electrones (banda prohibida) es de aproximadamente 3 eV, estando el fotón correspondiente en el área UV que supera la luz visible. Esto se debe a que se han realizado intentos para transformar el dióxido de titanio de modo que opere también en el área de la luz visible a longitudes de onda por encima de 400 nm.

35 Hasta ahora el dióxido de titanio pretendido como un fotocatalizador se ha producido principalmente a partir de tetracloruro de titanio en fase gaseosa o a partir de una solución por precipitación con una base. La precipitación como ácido ortotitánico produce una gran área específica en el dióxido de titanio calcinado final, siendo esta área favorable en términos actividad catalítica. La modificación del catalizador para volverlo funcional en el área de la luz visible se ha intentado utilizando varios aditivos. Así pues, por ejemplo, se han dopado catalizadores con varios metales, tales como hierro, cromo o cobalto, que se han impregnado en precipitado de dióxido de titanio hidratado antes de su calcinación. Asahi et al., SCIENCE 293 (2001), páginas 269 a 271, han dopado TiO₂ con nitrógeno utilizando técnica de sputtering y probando el producto resultante mediante descomposición del acetaldehído gaseoso. En la patente EP 1138 634 A1, la actividad fotocatalítica de la luz visible se ha buscado con el empleo de gas amoniacal. En esta patente la calcinación de hidróxido de titanio en el aire sin tratamiento de amoníaco proporciona pobre actividad en la luz visible. Muggli et al., Applied Catalysis B: Environmental 32, 2001, páginas 181-194, trataron aumentar el área específica de los fotocatalizadores de dióxido de titanio y su actividad en condiciones específicas adicionando iones de sulfato antes de la calcinación.

45 La patente EP 1 174 392 describe la producción de dióxido de titanio fotocatalítico a partir de solución de oxisulfato de titanio, que se ha evaporado primero como oxisulfato de titanio sólido. Esto se ha hecho reaccionar subsiguientemente con amoníaco, eventualmente seguido de calcinación. Un gas que se supuso ser nitrógeno y dióxido sulfúrico se separó del dióxido de titanio obtenido a alta temperatura.

50 La publicación EP 0 675 086 A2 describe un procedimiento para la producción de fotocatalizador de dióxido de titanio, en donde una solución de sulfato de titanio se hidroliza a 85°C para producir un precipitado, y el precipitado se lava luego y calcina entre 300 y 400°C para el crecimiento de cristales de dióxido de titanio. Puede utilizarse una

siembra para la precipitación de ser necesario. La etapa de lavado tiene por objeto la eliminación de sulfatos y otras impurezas del producto.

5 El artículo Yamazaki et al, Applied Catalysis A: General 210 (2001) páginas 97-102 describe la preparación de dióxido de titanio a partir de una solución de ácido sulfúrico por medio de técnicas de sol-gel. El producto de calcina para formar un fotocatalizador con un contenido de azufre de 1,52 a 2,74%.

10 Otras formas conocidas de regular el área específica y otras propiedades de los fotocatalizadores de dióxido de titanio comprende la regulación de la precipitación y de las temperaturas de calcinación y otras condiciones de producción del hidrato de titanio. Se han llevado a cabo también intentos de aumentar la fotoactividad del dióxido de titanio reduciendo parte del titanio a titanio trivalente. Sin embargo esto implica el problema de la inestabilidad del titanio trivalente, su tendencia a reoxidarse a titanio tetravalente.

15 La finalidad del presente invento es proporcionar un nuevo método para la preparación de fotocatalizadores de dióxido de titanio, que elimine los problemas del arte anterior antes citados al tiempo que produzca un catalizador con mayor actividad en el área de la luz visible. La producción de dióxido de titanio de conformidad con el invento se caracteriza porque a partir de una solución de ácido conteniendo oxisulfato de titanio a una temperatura bajo el punto de ebullición de la solución se precipita mediante la adición de núcleos cristalinos un precipitado de dióxido de titanio hidratado sulfuroso, separándose dicho precipitado y sometiéndose a continuación a tratamiento térmico con
20 el fin de obtener un producto cristalino con un contenido de azufre de 1 a 5%.

25 Un reactivo apropiado del método del invento comprende solución de oxisulfato de titanio de ácido obtenida a partir de disolución de ácido sulfúrico de ilmenita, eliminándose de la solución por lo menos la mayor porción del hierro. El invento puede así llevarse a cabo simplemente siguiendo un proceso de sulfato industrial de por si conocido, exceptuando que la temperatura de precipitación es inferior a la utilizada en el proceso de sulfato, por debajo del punto de ebullición de la solución. La calcinación puede llevarse a cabo en el aire a una temperatura relativamente baja sin el tratamiento de amoniaco requerido en el arte anterior. El producto final calcinado es estable y se ha establecido que tiene un excelente efecto fotocatalítico a longitudes de onda de luz visibles en diferentes reacciones.
30 La superior actividad en la descomposición de acetaldehído y la formación del radical de anión (SCN)⁻₂ que los fotocatalizadores de dióxido de titanio previos se han determinado para el producto, habiéndose utilizado las reacciones en el ensayo preliminar del invento.

35 El azufre obtenido en el producto de conformidad con el invento se basa en la precipitación de la solución de sulfato llevada a cabo en condiciones ácidas. Además de la presencia de azufre, la alta actividad catalíticas observada puede relacionarse con la precipitación de titanio como el ácido ortotitánico. El precipitado se ha confirmado que disuelve en el 43% el ácido sulfúrico a una temperatura de 60°C formando una solución de TiO₂ al 22%. El ácido ortotitánico produce una gran área específica en el producto, lo que es favorable en términos de actividad fotocatalítica. Sin embargo, hacemos hincapié en que estas presunciones no deben entenderse en modo alguno como una limitación del invento.

40 Debido a que la precipitación se activa en el método del invento por medio de núcleos de cristal adicionados como siembra a la solución no es necesario modificar el pH de la solución en la fase de precipitación. Dicho de otro modo, el método opera sin adición de base, lo que es una diferencia sustancial respecto de métodos previos de precipitación de dióxido de titanio.

45 La gama de temperatura de precipitación ventajosa de conformidad con el invento es de 70 a 100°C. Pruebas mostraron que el catalizador mas activo había precipitado a una temperatura de 80°C. Cuando la temperatura de precipitación aumenta sobre esta temperatura los resultados indican que la actividad catalítica inicia el decaimiento.

50 Los núcleos de cristal utilizados como siembra de precipitación, que pueden tener un tamaño de unos pocos nanómetros, son mas preferentemente anatasa. Con la siembra de anatasa el dióxido de titanio calcinado final adopta también forma de anatasa, que es un catalizador mas activo que el rutilo.

55 La calcinación del precipitado de hidrato se lleva a cabo en la gama de temperatura de 100 a 500°C, mas preferentemente en la gama de temperatura de 200 a 500°C. La actividad catalítica se ha observado que decrece por encima y por debajo de esta gama de temperatura de calcinaciones.

60 La actividad del fotocatalizador de dióxido de titanio preparado de conformidad con el invento puede favorecerse bajo la acción de hierro o cromo presente en el catalizador. Si la solución de precipitación que contiene sulfato de óxido de titanio se prepara con el método de sulfato, puede quedar en la solución hierro férrico de modo que precipite como hidróxido junto con titanio. Puede adicionarse cromo como un agente dopante al precipitado, y la cantidad de hierro puede aumentarse también por medio de dopaje. Los resultados muestran que cromo y hierro trivalentes tienen una acción favorecedora sobre catálisis especialmente en longitudes de onda de luz visibles por encima de 420 mn y particularmente cuando están presentes simultáneamente en el catalizador.

65

5 El fotocatalizador que contiene dióxido de titanio obtenido con el método del invento es un producto en partículas cristalino que tiene un área específica de 100 a 250 m²/g y conteniendo 1 a 5% de azufre, de preferencia 1 a 4%. El dióxido de titanio está mas preferentemente en forma de anatasa, y además de azufre, el producto puede contener cromo, ventajosamente de 0,05 a 2% y mas preferentemente de 0,1 a 1%, e hierro, de preferencia de 0,05 a 3% y mas preferentemente de 0,1 a 1,5%. El fotocatalizador puede ser preparado como en la descripción del método dado antes.

10 El empleo del dióxido de titanio preparado con el método expuesto antes comprende generalmente descomposición de compuestos orgánicos o microorganismos a longitudes de onda en el área de luz visible de la fotocatalización. El catalizador puede utilizarse mezclado en el ligante en una estructura catalítica de nido de abeja y en composiciones de recubrimiento para varios fines, tales como superficies de autopurificación, pinturas de coches, vidrio, superficies de lámparas y pantallas y recubrimientos anti-vaho.

15 El invento se expone con mayor detalle a continuación por medio de ejemplos de realización que ilustran la preparación de un fotocatalizador y mediante los resultados obtenidos con estos catalizadores.

Ejemplo 1

20 Se dejó reaccionar mutuamente a alta temperatura un concentrado de ilmenita y ácido sulfúrico. Después de esto se disolvieron los sulfatos de metal en ácido sulfúrico diluido. El residuo insoluble se filtró por separado. El hierro férrico de la solución se redujo en forma ferrosa y parte del hierro se eliminó mediante cristalización en forma de ferrosulfato mediante enfriamiento de la solución.

25 Medido a 60°C los componentes principales de la solución así formada fueron 18% de ácido sulfúrico, 9,5% de dióxido de titanio y 3,6% de hierro (Fe²⁺). 9800 g de esta solución se dispuso en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 70°C, en donde se agitó. Para activar la precipitación se adicionó a la solución 3% de núcleos en forma de anatasa y se separó luego el precipitado de hidrato de titanio mediante precipitación durante 20,5 horas. El rendimiento del precipitado fue del 93,8%.

30 El precipitado se filtró y se lavó con agua (2 dm² de agua/350 g de TiO₂). Se calcinó el precipitado de hidrato de titanio a una temperatura de 300°C durante 4 horas.

La muestra tuvo un área específica de 187 m²/g.

35 Ejemplo 2

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1, pero el precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 400°C durante 4 horas.

40 Ejemplo 3

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1, pero el precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 500°C durante 4 horas.

45 Ejemplo 4

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1, pero el precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 600°C durante 4 horas.

50 Ejemplo 5

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 1, pero el precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 200°C durante 4 horas.

55 Ejemplo 6

60 9800 g de la solución utilizada en el ejemplo 1 se dispuso en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 80°C, en donde se agitó. Para activar la precipitación se adicionó a la solución 3% de núcleos de anatasa y se separó el precipitado de hidrato de titanio mediante precipitación durante 5 horas. El rendimiento de precipitación fue luego del 93,2%.

El precipitado se lavó con agua (2 dm³ de agua (350 g de TiO₂). El precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 300°C durante 4 horas.

65

Ejemplo 7

- 5 La masa que se había precipitado, filtrado y lavado en el ejemplo 1 se disolvió en ácido sulfúrico concentrado, y se adicionó agua a la solución a una concentración de ácido sulfúrico de 31,7% medido a 60°C y una concentración de dióxido de titanio de 239 g/dm³. 1225 de esta solución se dispusieron en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 70°C, en donde se agitó. Para activar la precipitación se adicionó a la solución 3% de núcleos en forma anatasa a la solución y se separó el precipitado de hidrato de titanio mediante precipitación durante 20 horas. El rendimiento de precipitación fue luego del 96,7%.
- 10 El precipitado se lavó con agua (2 dm³ de agua (350 g de TiO₂). El precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 300°C durante 4 horas.

Ejemplo 8

- 15 7022 g de la solución utilizada en el ejemplo 1 se dispuso en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 90°C, en donde se agitó. Para activar la precipitación se adicionó a la solución 3% de núcleos de anatasa y se separó el precipitado de hidrato de titanio mediante precipitación durante 3 horas. El rendimiento de precipitación fue luego del 93,1%.
- 20 El precipitado se lavó con agua (6 dm³ de agua (350 g de TiO₂). El precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 300°C durante 4 horas.

Ejemplo 9

- 25 7015 g de la solución utilizada en el ejemplo 1 se dispuso en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 100°C, en donde se agitó. Para activar la precipitación se adicionó a la solución 3% de núcleos de anatasa y se separó el precipitado de hidrato de titanio mediante precipitación durante 3 horas. El rendimiento de precipitación fue luego del 94,5%.
- 30 El precipitado se lavó con agua (6 dm³ de agua / 350 g de TiO₂). El precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 300°C durante 4 horas.

Ejemplo 10

- 35 Se dejó reaccionar a alta temperatura un concentrado de ilmenita y ácido sulfúrico. Después se disolvieron los sulfatos de metal formados en ácido sulfúrico diluido. El residuo insoluble se filtró por separado. Parte del hierro férrico de la solución se separó mediante cristalización.
- 40 Medido a 60°C los componentes principales de la solución así formada fueron 21,2% de ácido sulfúrico, 8,6% de dióxido de titanio y 2,5 de hierro. 9495 g de esta solución se dispuso en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 70°C, en donde se agitó. Para activar la precipitación se adicionaron a la solución 3% de núcleos en forma anatasa y se separó el precipitado de hidrato de titanio mediante precipitación durante 20,5 horas. El rendimiento de precipitación fue luego del 93,8%.
- 45 El precipitado se filtró y se lavó con agua (2 dm² de agua/212 g de TiO₂). El precipitado de hidrato de titanio se calcinó a una temperatura de 300°C durante 2 horas.

Ejemplo 11

- 50 100 g de la masa de dióxido de titanio hidratado obtenidos mediante filtración y lavado como en el ejemplo 10 se mezclaron con 1,25 ml de una solución de CrCl₃ con una concentración de 115 g/l.
- La mezcla se calcinó a 300°C durante 2 horas.

55 **Ejemplo 12**

- 100 g de la masa de dióxido de titanio hidratado obtenidos mediante filtración y lavado como en el ejemplo 10 se mezclaron con 5 ml de una solución de VCl₃ con una concentración de 118 g/l.
- 60 La mezcla se calcinó a 300°C durante 2 horas.

Ejemplo 13

- 65 100 g de la masa de dióxido de titanio hidratado obtenidos mediante filtración y lavado como en el ejemplo 10 se mezclaron con 0,25 ml de una solución de NbCl₅ con una concentración de 40 g/l.

La mezcla se calcinó a 300°C durante 2 horas.

Ejemplo 14

5 100 g de la masa de dióxido de titanio hidratado obtenidos mediante filtración y lavado como en el ejemplo 1 se mezclaron con 5 ml de una solución de CrCl_3 con una concentración de 115 g/l. Cuando se analizaron las concentraciones de cromo y hierro, parte del hierro contenido en la solución se observó que se había oxidado y mezclado con esta masa de precipitación. Se analizó una concentración de Cr al 1,0% y una concentración de Fe al 0,1%.

10

La mezcla se calcinó a 300°C durante 2 horas.

Ejemplo 15

15 100 g de la masa de dióxido de titanio hidratado obtenidos mediante filtración y lavado como en el ejemplo 1 se mezclaron con 11,3 ml de una solución de $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ teniendo una concentración de 10,4 g/l. Se añadió además ferrosulfato de modo que se obtuviese una concentración de Cr de 0,16% y una concentración de Fe de 1,5%.

20

La mezcla se calcinó a 300°C durante 2 horas.

Ejemplo 16

25 100 g de la masa de dióxido de titanio hidratado obtenidos mediante filtración y lavado con agua abundante como en el ejemplo 6 se mezclaron con 2,2 ml de una solución de CrCl_3 con una concentración de 115 g/l. El dióxido de titanio tuvo una concentración de Cr del 0,48 %.

La mezcla se calcinó a 300°C durante 1,5 horas.

Ejemplo 17 (fuera del alcance de la reivindicación 1)

30

Se adicionó amoniaco a 200 g de masa de dióxido de titanio hidratado obtenida mediante filtrado y lavado con agua abundante como en el ejemplo 6 a temperatura ambiente para regulación del pH a 6,5. Después de neutralización se lavó cuidadosamente el precipitado con agua con el fin de eliminar sulfato amónico. Luego 30 g de la masa de óxido de titanio hidratado neutralizada a pH 6,5 se mezcló con 3,7 ml de una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (8,0 g de Cr/l). A esto se adicionó 0,22 ml de solución de ferrisulfato (148 g de Fe/l) y se calcinó la mezcla a una temperatura de 200°C durante 2 horas.

35

Ejemplo 18

40 90 g de masa de dióxido de titanio hidratado obtenida mediante filtración y lavado como en el ejemplo 8 se mezcló con 7,8 ml de una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con una concentración de 8,4 g/l. Se adicionaron 4,6 ml de una solución de ferrisulfato (15,5 g de Fe/l) y se calcinó la mezcla a 100°C durante 6 horas.

Ejemplo 19 (comparativo)

45

La solución concentrada utilizada en el ejemplo 7 se diluyó con agua de modo a obtener una concentración de ácido sulfúrico de 20,1% y se adicionó una concentración de dióxido de titanio de 129 g/l. Se adicionaron 100 ml de esta solución de sulfato de titanio a 100 ml de una solución amónica al 20% de un embudo de goteo a baja temperatura, con lo que precipitó el hidrato de titanio. Al final de la adición el pH fue de 8,7. Se hirvió la mezcla durante 1 hora a 70°C.

50

El precipitado se lavó con agua y se calcinó a temperatura de 300°C durante 2 horas.

Ejemplo 20 (comparativo)

55

El reactivo fue una solución de cloruro de dióxido de titanio (TiOCl_2), que se diluyó con agua hasta un contenido de 40 g/cm³ de TiO_2 y 80 g/dm³ de HCl. Se dispuso 0,594 dm³ de esta solución en un matraz de precipitación en un baño de agua a una temperatura de 70°C, en donde se agitó y precipitó hidrato de titanio.

60 El precipitado se lavó con agua (2 dm³ de agua/350 g de TiO_2). El precipitado de hidrato de titanio se calcinó a 300°C durante 3 horas.

Ejemplo 21 (comparativo)

65 La sustancia comparativa estuvo constituida por un producto comercial de tipo anatasa FINNTI S140. La muestra tuvo un área específica de alrededor de 250 m²/g.

Ejemplo 22 (comparativo)

5 La sustancia comparativa estuvo constituida por un producto comercial de tipo anatasa (30% aproximadamente de rutilo) Degussa 25. La muestra tuvo un área específica de alrededor de 50 m²/g.

Ejemplo 23

10 Se preparó una dispersión fotocatalítica mezclando 240 g del producto del ejemplo 1, 180 g de agua, 18 g del producto Disperbyk 190 (Byk-Chemie) y 6 g del producto Foamaster VL (Henkel-Nopco). Se pesaron primero en un cubilete el agua, Byk 190 y Foamaster. Luego se adicionó gradualmente el producto del ejemplo 1 durante la mezcla de dilución (5 minutos). Por último se dispersó la mezcla en un molino de bolas durante 20 minutos.

Mediciones de fotoactividad

15 1. Oxidación de acetaldehído

20 Se determinó la fotoactividad de los óxidos de titanio de los ejemplos 1 a 18 en el área de luz visible utilizando los óxidos de titanio como fotocatalizadores en oxidación de acetaldehído en un reactor de 0,5 litros. En dos juegos de medición la fuente de luz fue una lámpara xenon de 150 W, cuya luz UV se filtró con filtros de 400 nm y 420 nm. La concentración de acetaldehído se determinó mediante cromatografía gaseosa comprendiendo un detector de FID (Hewlett Packard 5890). El índice de descomposición de acetaldehído en el sistema se calculó durante 2 horas: decrece en el área pico/120 min. El coeficiente angular se determinó por medio de regresión lineal. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

25

Tabla

	concentr. de azufre/%	concentr. de Fe ppm	concentr. de Cr ppm	área específica m ² /g	fotoactividad filtro 400 nm área/min	fotoactividad filtro 420 nm área/min
Ejemplo 1	2,6	34	10	187	1530	540
Ejemplo 2	2,5	34	10	126	1800	440
Ejemplo 3	2,4	34	10	95	1340	410
Ejemplo 4	1,3	34	10	54	244	
Ejemplo 5	3,0	34	10	244	1540	280
Ejemplo 6	3,2	27	17	165	2500	600
Ejemplo 7	2,9	16	2	212	1470	380
Ejemplo 8	1,7	20	18	166	2460	406
Ejemplo 9	1,8	18	16	179	940	
Ejemplo 10	3,9	5100	4	103	1360	814
Ejemplo 11	4,2	5100	4500	172	1800	1600
Ejemplo 12	3,9	5100	4	215	200	
Ejemplo 13	3,9	5100	4	223	400	
Ejemplo 14	3,9	1000	10000	172	1840	1470
Ejemplo 15	3,8	15000	1600	170	2700	2430
Ejemplo 16	3,3	9	4800	201	1470	1340
Ejemplo 17	0,5	2300	1700	202	1840	
Ejemplo 18	2,7	1160	1900	259	3300	
Ejemplo 19	0			116	0	0
Ejemplo 20	0			38	290	
Ejemplo 21	<0,3			250	60	
Ejemplo 22	0			50	295	70

La fotoactividad del producto del ejemplo 15 se midió también utilizando un lámpara de trabajo fluorescente ordinaria sin filtro de luz en lugar de una lámpara xenon. El área/min. medida fue de 1060.

2. Formación de radical anión $(SNC^-)_2$

5 La fotoactividad de los dióxidos de titanio obtenida se probó catalizando la formación del radical aniónico $(SNC^-)_2$ con los dióxidos de titanio en una solución de tiocianato de potasio. Se dispersaron 50 g/l de dióxido de titanio en una solución de KSCN 1 M con pH 1. La formación y conservación del radical $(SNC^-)_2$ se midió como una función del tiempo.

10 Con TiO_2 preparado como en el ejemplo 8, el radical $(SNC^-)_2$ se formó por lo menos hasta 100 ps (vida de formación 158,9 ps) y una cantidad considerable todavía permaneció a 1 ns. Los resultados mostraron que la transferencia del canal a SNC es considerablemente mas eficiente con el producto del invento que con otros productos, y por tanto estos tienen superior actividad fotocatalítica.

15 La comparación comprendió los productos de los ejemplos 16 y 18, cuya concentración de azufre y áreas específicas y también valores de vida del radical $(SNC^-)_2$ obtenidos en mediciones de femtosegundos difirieron de los valores del invento. Con los productos de los ejemplos 16 y 18, el radical $(SNC^-)_2$ se formó rápidamente y a continuación empezó a desaparecer. A 1 ns el radical fue difícilmente observado.

20 3. Limpieza de agua de acuario

25 Se extrajo el filtro interno de agua de acuario de un acuario operativo de 40 litros, que tenía un depósito de algas distintivo sobre las paredes y se solicitó la limpieza. Los elementos filtrantes del filtro se lavaron con alrededor de 500 ml de agua. Se obtuvo una solución verde conteniendo algas.

30 Una muestra de 50 ml de esta solución se recogió en un cubilote de 70 ml. La solución A fue una solución comparativa. Se adicionaron 10 mg de TiO_2 preparado en el ejemplo 1 a las soluciones B y C y se agitó. Las soluciones A y B se agitaron durante 30 minutos. La solución C se expuso a una lámpara de descarga de mercurio de 8 W con una intensidad de alrededor de $1100 W/cm^2$ y se dispuso a una distancia de 17 cm de la solución. El periodo de exposición fue de 30 minutos.

Se observó la clarificación del agua de acuario para la solución C, pero no para las soluciones A y B.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la preparación de un fotocatalizador conteniendo dióxido de titanio, caracterizado porque a partir de una solución de ácido conteniendo oxisulfato de titanio a una temperatura inferior al punto de ebullición de la solución se precipita mediante adición de núcleos de cristal un precipitado de dióxido de titanio hidratado sulfuroso, separándose dicho precipitado y sometiénndose a continuación a tratamiento térmico con el fin de obtener un producto cristalino con un contenido de azufre de 1 a 5%.
- 10 2. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación se lleva a cabo sin la adición de base.
- 15 3. Un método, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la precipitación se lleva a cabo en una gama de temperatura comprendida entre 70 y 100°C.
- 20 4. Un método, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque los núcleos de cristal son anatasa.
- 25 5. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el precipitado separado de la solución se calcina en el aire en la gama de temperatura de 100 a 500°C, de preferencia entre 200 y 500°C.
- 30 6. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución que contiene oxisulfato de titanio se obtiene haciendo reaccionar ilmenita y ácido sulfúrico, disolviendo el sulfato así formado y separando por lo menos parte del hierro de la solución mediante reducción a la forma ferrosa y cristalización.
7. Un método, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el hierro férrico se deja en la solución de modo que el precipitado de dióxido de titanio hidratado obtenido contenga hierro.
8. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona un compuesto de cromo (III) al precipitado antes del tratamiento térmico.
9. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona un compuesto de hierro al precipitado antes del tratamiento térmico.