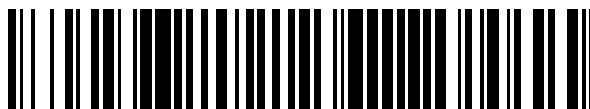


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 587**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2005 E 09008230 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2100927**

54 Título: **Fotocatalizador de dióxido de titanio que contiene carbono y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

07.04.2004 DE 102004017565
07.04.2004 DE 202004005677 U
04.06.2004 DE 102004027549

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2017

73 Titular/es:

KRONOS INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
PESCHSTRASSE 5
51373 LEVERKUSEN, DE

72 Inventor/es:

ORTH-GERBER, JÜRGEN;
KISCH, HORST y
SAKTHIVEL, SHANMUGASUNDARAM

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 587 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

Fotocatalizador de dióxido de titanio que contiene carbono y procedimiento para su preparación

La invención se refiere a un fotocatalizador que contiene carbono a base de dióxido de titanio, que es fotoactivo en la zona visible, en lo que sigue también llamado vlp-TiO₂.

- 5 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de un dióxido de titanio que contiene carbono (vlp-TiO₂), que es eficaz como fotocatalizador en el caso de irradiación con luz visible.

Los materiales fotocatalíticos son semiconductores, en los que se forman pares de electrón-orificio bajo la acción de la luz, que producen radicales libres altamente reactivos en la superficie del material. El dióxido de titanio es un semiconductor de tal naturaleza. Es sabido que el dióxido de titanio puede eliminar impurezas naturales y artificiales en aire y agua mediante irradiación con luz UV, al reducirse el oxígeno del aire y al oxidarse (mineralizarse) las impurezas para dar productos finales no contaminantes. Adicionalmente, la superficie de dióxido de titanio se vuelve superhidrófila mediante absorción de luz UV. En esto se basa el efecto antiempañamiento de películas delgadas de dióxido de titanio sobre espejos y ventanas.

10 Un inconveniente agravante de dióxido de titanio es el hecho de que solo puede utilizar la fracción UV de la luz solar, es decir, solo 3 a 4 % de radiación, y en la luz diurna difusa no presenta actividad catalítica en absoluto, o bien presenta actividad catalítica apenas muy débilmente. Por ello, desde hace tiempo se intenta modificar dióxido de titanio de modo que éste pueda utilizar también la fracción principal de luz solar eficaz desde el punto de vista fotoquímico – la región espectral visible de aproximadamente 400 a aproximadamente 700 nm – para la producción de los citados fenómenos.

20 Una vía para hacer fotocatalíticamente activo TiO₂ para la luz diurna es la impurificación con iones metálicos, como V, Pt, Cr, Fe, etc. Otra posibilidad es la producción de cavidades de oxígeno en el retículo cristalino de TiO₂ mediante reducción de Ti⁴⁺. Ambos desarrollos requieren técnicas de preparación costosas, tales como implante de iones o tratamiento de plasma. Numerosas patentes describen dióxido de titanio modificado con nitrógeno, que es eficaz desde el punto de vista fotocatalítico en el caso de irradiación en la zona visible (por ejemplo los documentos EP 1 178 011 A1, EP 1 254 863 A1).

Además es sabido que la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio aumenta en el caso de irradiación con luz visible mediante modificación con carbono. A modo de ejemplo, en el documento JP 11333304 A se describe un dióxido de titanio cuya superficie presenta al menos un precipitado de grafito, carbono amorfo, carbono tipo diamante o hidrocarburos. El documento EP 0 997 191 A1 informa sobre un dióxido de titanio, sobre cuya superficie se aplicó carburo de titanio por medio de precipitación en fase gaseosa. A modo de ejemplo en el documento EP 1 205 244 y el documento EP 1 205 245 A1 se dan a conocer materiales fotocatalíticos, en los cuales el dióxido de titanio contiene como anión, entre otros, nitrógeno, azufre, carbono, u otros elementos. Los aniones se deben encontrar en espacios de oxígeno, en espacios de retículo intermedios, o en los límites de grano de una partícula de óxido de titanio policristalina. No se dan datos sobre la caracterización del material ni sobre las propiedades catalíticas o físicas. Además es conocido preparar dióxido de titanio, que contiene 1,0 a 1,7 % en peso, a partir de alcoholatos de titanio mediante hidrólisis con ácido clorhídrico y subsiguiente calentamiento a 350°C (C. Lettmann et al., Applied Catalysis B 32 (2001) 215). El carbono procede en este caso del ligando del compuesto de titanio. Según otra publicación se descubrió que la hidrólisis de tetracloruro de titanio con hidróxido de tetrabutilamonio, seguida de calcinación de una hora a 400°C, proporciona un preparado de dióxido de titanio que contiene 0,42 % en peso de carbono (S. Sakthivel & H. Kisch, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 4908). En este caso, el carbono procede del agente de precipitación, y presumiblemente está distribuido en el volumen de manera relativamente uniforme (impurificación volumétrica).

El documento GB 1 022 621 da a conocer un procedimiento para la molienda de pigmento de dióxido de titanio bajo adición de diversas sustancias orgánicas, a modo de ejemplo en un molino de chorro.

45 El documento EP 0 298 122 A1 da a conocer igualmente un procedimiento para el tratamiento en superficie de dióxido de titanio pigmentario en un molino de chorro.

El documento EP 0 963 798 A2 da a conocer la producción de un fotocatalizador de TiO₂ poroso, que se preparó mediante calcinación de un sol de TiO₂, que contiene una sustancia orgánica. La sustancia orgánica se evapora en la calcinación y deja poros.

50 El inconveniente de los materiales fotocatalíticos conocidos consiste en que los procedimientos para su preparación no son apropiados para una producción a escala industrial. Los procedimientos no se pueden poner en práctica a gran escala por motivos técnicos, o bien ya no serían rentables entonces. Además, la mayor parte de productos obtenidos muestran una actividad fotocatalítica insuficiente en la degradación de contaminantes en la luz visible en el intervalo de $\lambda \geq 400$ nm, y solo un pequeño aumento de hidrofilia fotoinducido.

55 Además, hasta la fecha, los productos se han optimizado únicamente respecto a sus propiedades fotocatalíticas. El color y claridad, es decir, las propiedades ópticas, se han desatendido hasta la fecha. Por el contrario, el uso de un

vlp-TiO₂ muy claro, con color propio reducido y actividad fotocatalítica elevada, posee ventajas en todas las aplicaciones que no toleran un color propio, o toleran solo un color propio reducido de vlp-TiO₂, como por ejemplo en el caso de uso en materiales de revestimiento, especialmente en pinturas, esmaltes y revoques.

5 La invención tiene por misión poner a disposición un fotocatalizador activo a la luz diurna, altamente eficaz, a base de un dióxido de titanio modificado con carbono, e indicar un procedimiento rentable para su preparación.

10 El problema se soluciona según la invención mediante un fotocatalizador que contiene carbono a base de dióxido de titanio con una absorción de la luz en el intervalo de $\lambda > 400$ nm, que contiene partículas de dióxido de titanio con una superficie específica según BET de 100 a 250 m²/g, y con un contenido en carbono en el intervalo de 0,05 a 4 % en peso, referido a TiO₂, encontrándose el contenido en carbono sólo en una capa superficial de las partículas de dióxido de titanio. El problema se soluciona además mediante un procedimiento de preparación en el que se mezcla íntimamente un compuesto de titanio, que presenta una superficie específica de al menos 50 m²/g según BET (Brunauer-Emmett-Teller), con una sustancia que contiene carbono, y la mezcla se trata térmicamente a una temperatura de hasta 400°C. En las reivindicaciones subordinadas se indican otras ejecuciones ventajosas de la invención.

15 Producto

20 El vlp-TiO₂ según la invención muestra una eficacia fotocatalítica más elevada que los tipos descritos en el estado de la técnica. Como medida de la eficacia fotocatalítica (en lo que sigue denominada „fotoactividad“) sirve la degradación de 4-clorofenol por medio de una cantidad definida de vlp-TiO₂ con irradiación de 120 minutos con luz de longitud de onda ≥ 455 nm. El método de medición se describe detalladamente a continuación. Bajo las citadas condiciones de medición, la actividad fotocatalítica de vlp-TiO₂ según la invención se sitúa en al menos 20 %, preferentemente en al menos 40 %, en especial en al menos 50 %.

El contenido en carbono se sitúa en el intervalo de 0,05 a 4 % en peso, referido a TiO₂, preferentemente de 0,05 a 2,0 % en peso, y de modo especialmente preferente de 0,3 a 1,5 % en peso. Los mejores resultados se obtienen con contenidos en carbono de 0,4 a 0,8 % en peso.

25 Las partículas de dióxido de titanio contienen carbono solo en una capa superficial, y por lo tanto se denominan en lo que sigue „modificadas con carbono“ – en contrapartida al dióxido de titanio impurificado por volumen, producido según Sakthivel y Kisch (2003). Supuestamente, el carbono, o bien los compuestos de carbono de vlp-TiO₂ según la invención, están unidos a la superficie de TiO₂ en primer lugar mediante enlace covalente, y se pueden lixiviar en medio alcalino. El fotocatalizador puede contener adicional o alternativamente nitrógeno y/o azufre. En contrapartida a TiO₂ no modificado, el vlp-TiO₂ según la invención absorbe luz visible de longitud de onda $\lambda \geq 400$ nm. En este caso, la función de Kubelka-Munk proporcional a la absorbancia F(R00) asciende aproximadamente a 50 % en el caso de 500 nm, y aproximadamente a 20 % del valor en el caso de 400 nm.

35 El espectro de resonancia de espín electrónico (ESR) de vlp-TiO₂ según la invención, medido a una temperatura de 5 K, está caracterizado por una fuerte señal a un valor g de 2,002 a 2,004, en especial 2,003. En el intervalo de valores g de 1,97 a 2,05 no se presentan señales adicionales. La intensidad de la señal en g aproximadamente 2,003 se intensifica mediante irradiación con luz de la longitud de onda $\lambda \geq 380$ nm (lámpara halógena exenta de UV de 100 W, filtro de luz fría KG5) frente a la medida en la oscuridad.

40 El espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) de vlp-TiO₂ según la invención está caracterizado por la aparición de una fuerte banda de absorción a una energía de enlace de 285,6 eV, referido a la banda O1s a 530 eV. Además es característico que el vlp-TiO₂, en contrapartida al fotocatalizador según Sakthivel y Kisch (2003), no muestre bandas de carbonato en el espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) ni en el espectro infrarrojo.

Bajo irradiación con luz visible, el vlp-TiO₂ presenta un ángulo de contacto con agua de aproximadamente 8°, mientras que el TiO₂ no modificado muestra un ángulo de contacto de aproximadamente 21°.

45 El nuevo fotocatalizador posibilita una degradación de contaminantes no solo con luz visible artificial, sino también con luz diurna difusa de espacios interiores. Se puede usar para la degradación de impurezas y contaminantes en líquidos o gases, en especial en agua y aire. El fotocatalizador se puede aplicar ventajosamente como capa fina sobre diversos soportes, tal como vidrio (normal y metalizado), madera, fibras, cerámica, hormigón, materiales de construcción, SiO₂, metales, papel y materiales sintéticos. Junto con la producción sencilla, de este modo se abren posibilidades de aplicación en múltiples sectores, como por ejemplo en la industria de la construcción, cerámica y del automóvil para superficies autolimpiadoras, o en la técnica medioambiental (aparatos de climatización, aparatos para la depuración del aire y esterilización del aire, y en la purificación de agua, en especial agua potable, a modo de ejemplo con fines antibacterianos y antivirales).

55 El fotocatalizador se puede usar en revestimientos para interiores y exteriores, tales como, por ejemplo, pinturas, revoques, esmaltes y barnices para la aplicación en mampostería, superficies de revoque, pinturas, papeles pintados, y superficies de madera, metal, vidrio o cerámica, o en componentes, tales como, por ejemplo, sistemas compuestos aislantes de calor y elementos de fachadas suspendidos, así como en pavimentos, y en materiales sintéticos, láminas de material sintético, fibras y papel. El fotocatalizador se puede usar además en la producción de

piezas acabadas de hormigón, adoquines de hormigón, tejas, cerámica, baldosas, papeles pintados, tejidos, paneles y elementos de revestimiento para techos y paredes en interiores y exteriores. Mediante el aumento fotoinducido de la hidrofiliía de la superficie de TiO_2 resultan otras aplicaciones, tales como por ejemplo espejos y ventanas antiempañamiento en el sector sanitario o en la industria del automóvil y de la construcción. El fotocatalizador es apropiado además para uso en pilas fotovoltaicas y para la disociación de agua.

A continuación se describe más detalladamente el vlp- TiO_2 según la invención con relación a las figuras 1 a 9.

La figura 1 muestra la función de Kubelka-Munk proporcional a la absorbancia relativa $F(R00)$ (unidades arbitrarias) para TiO_2 no modificado y para TiO_2 modificado con C (vlp- TiO_2) como función de la longitud de onda, e indica que el vlp- TiO_2 , a diferencia del dióxido de titanio no modificado, absorbe en la región espectral visible. $F(R00)$ asciende, en el caso de 500 nm, a aproximadamente 50 % y, en el caso de 600 nm, a aproximadamente 20 % del valor a 400 nm.

La figura 2 muestra los espectros de resonancia electrónica (ESR) de vlp- TiO_2 según la invención (espectro A), y del TiO_2 producido según Sakthivel & Kisch (espectro B) en la oscuridad a una temperatura de 5 K. El espectro A muestra únicamente una señal significativa a un valor g de 2,003. El espectro B muestra, adicionalmente a una señal principal a g aproximadamente 2,003, tres señales adicionales en el intervalo de los valores g 1,97 a 2,05.

La figura 3 contiene los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) de vlp- TiO_2 según la invención (espectro A) y del ya conocido TiO_2 , precipitado a partir de tetracloruro de titanio con hidróxido de tetrabutilamonio, según Sakthivel y Kisch (espectro B). El espectro de vlp- TiO_2 presenta una señal de C1s pronunciada a una energía de enlace de 285,6 eV, referida a la banda de absorción de O1s a 530 eV, que indica carbono elemental. Por el contrario, el espectro B muestra señales de C1s para carbono elemental a una energía de enlace de 284,5 eV, así como, adicionalmente, bandas a 289,4 eV y 294,8 eV, que indican carbonato. También los correspondientes espectros IR presentan bandas de carbonato típicas a 1738, 1096 y 798 cm^{-1} .

La figura 4 ilustra la eficacia fotocatalítica de vlp- TiO_2 frente a TiO_2 no modificado en la degradación de 4-clorofenol (como disolución acuosa $2,5 \times 10^{-4}$ molar) mediante luz visible artificial ($\lambda \geq 455$ nm). Se representa el descenso de contenido total en carbono orgánico (TOC_1) en la disolución en relación con el valor inicial (TOC_0). Con el vlp- TiO_2 se efectúa una degradación completa después de 3 horas.

La figura 5 ilustra la eficacia fotocatalítica de vlp- TiO_2 frente a TiO_2 no modificado en la degradación de 4-clorofenol (como disolución acuosa $2,5 \times 10^{-4}$ molar) mediante la luz diurna difusa de un espacio interior. Se representa el descenso de contenido total en carbono orgánico (TOC_1) en la disolución en relación con el valor inicial (TOC_0). Incluso bajo luz diurna difusa de baja intensidad (7 a 10 W/m^2 en el intervalo de 400 a 1200 nm), el vlp- TiO_2 provoca una degradación del 80 % en el intervalo de seis horas. Incluso en el caso de luz diurna difusa de muy baja intensidad (1,6 a < 1 W/m^2), el vlp- TiO_2 muestra aún una fotoactividad significativa, en contrapartida a fotocatalizadores de TiO_2 comerciales (Degussa P25, Kemira UV-Titan, Sachtleben Hombikat, Tayca MT-100SA). La medición de la proporción de degradación de la disolución de 4-clorofenol $2,5 \times 10^{-4}$ molar se efectuó como se describe anteriormente.

a) Intensidad de la luz: 1,6 W/m^2 ; tiempo: 12 h

Catalizador	Superficie BET	Tasa de degradación
vlp-TiO2	170 m2/g	16%
P25	50 m2/g	4%
UV-Titan	20 m2/g	5%
Hombikat	240 m2/g	9%
MT-100SA	50 m2/g	5%

b) Intensidad de la luz: < 1 W/m^2 ; tiempo: 24 h

Catalizador	Superficie BET	Proporción de degradación
vlp-TiO2	170 m2/g	18 %
Hombikat	240 m2/g	3 %

La figura 6 ilustra la eficacia fotocatalítica de vlp- TiO_2 frente a TiO_2 no modificado en la degradación de benceno (5 % en volumen), acetaldehído (2 % en volumen) y monóxido de carbono (5 % en volumen) mediante la luz diurna difusa de un espacio interior.

Como recipiente de reacción sirve un matraz esférico de 1 litro, equipado con un filtro circular de papel revestido con 12 mg de dióxido de titanio ($d = 15 \text{ cm}$). Se representa el descenso de contenido total en carbono orgánico (TOC_1) en la atmósfera en relación con el valor inicial (TOC_0). Las curvas muestran la degradación de benceno, acetaldehído, o bien monóxido de carbono, a través de vlp-TiO_2 según la invención, así como la degradación de acetaldehído a través de dióxido de titanio no modificado.

La figura 7 muestra un difractograma de polvo de rayos X de vlp-TiO_2 , que presenta reflejos de anatasa. El tamaño del cristalito, calculado según el método de Scherrer, se sitúa en 10 nm.

La figura 8 muestra una imagen de vlp-TiO_2 con las líneas reticulares de los cristalitos, elaborada por medio de microscopía electrónica de alta resolución (HTEM). El tamaño del cristalito se puede estimar en un orden de magnitud de 10 nm.

La figura 9 reproduce un perfil de profundidad de carbono del vlp-TiO_2 , representado como relación C/Ti. Éste se determinó por medio de bombardeo iónico (Ar^+) y análisis ESCA. El tiempo de bombardeo indicado de 5×10^3 segundos corresponde a una profundidad de aproximadamente 5 nm.

Preparación

El procedimiento según la invención parte de un compuesto de titanio, que se presenta en forma de un óxido de titanio amorfo, parcialmente cristalino o cristalino, o bien de un óxido de titanio hidratado y/o de un hidrato de titanio y/u oxihidrato de titanio, y se denomina compuesto de partida en lo que sigue.

El compuesto de partida se puede producir, por ejemplo en la preparación de dióxido de titanio, según el procedimiento de sulfato, o según el procedimiento de cloruro. P. ej. en la hidrólisis de sulfato de titanilo o cloruro de titanilo se precipita hidrato de titanio, o bien oxihidrato de titanio o ácido metatitanico.

El compuesto de partida se puede presentar como material sólido de grano fino o en suspensión con una correspondiente proporción de material sólido de al menos un 15 % en peso, ascendiendo la superficie específica del material sólido al menos a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ según BET, de modo preferente aproximadamente a 150 a $350 \text{ m}^2/\text{g}$ según BET, en especial a 150 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$ según BET.

Para la aplicación industrial del procedimiento según la invención, por motivos económicos se prefiere hidrato de titanio del proceso de sulfato como compuesto de titanio de partida. Ventajosamente, este hidrato de titanio se libera previamente de ácido sulfúrico inherente mediante neutralización y lavado, de modo que la proporción de titanio del material sólido tras secado asciende a $< 1 \%$ en peso, calculado como SO_3 .

La sustancia que contiene carbono tiene una temperatura de descomposición de a lo sumo 400°C , mejor $< 350^\circ\text{C}$, preferentemente $< 300^\circ\text{C}$. Se han manifestado apropiadas sustancias que contienen carbono, tales como, por ejemplo, madera, negro de carbono o carbón activo, y en especial compuestos de carbono orgánicos, como hidrocarburos con al menos un grupo funcional. El grupo funcional puede ser: OH; CHO; COOH; NH_x ; SH_x ; COOR, siendo R un resto alquilo o arilo. A modo de ejemplo, entran en consideración ácido succínico, glicerol o etilenglicol. También se pueden usar azúcares u otros hidratos de carbono, así como hidróxidos organoamónicos, en especial tetraalquilamonio. También son apropiadas mezclas de los citados compuestos. Preferentemente se usan polialcoholes hidrosolubles con una relación carbono/oxígeno de aproximadamente 0,7 a 1,5, de modo preferente de aproximadamente 1, en especial pentaeritritol. El compuesto de carbono se puede usar como material sólido o como disolución o como suspensión.

El compuesto orgánico de carbono debería presentar una afinidad lo más elevada posible por la superficie del compuesto de titanio de partida, para poder formar un enlace íntimo con el mismo.

El compuesto de titanio de partida se mezcla íntimamente con el compuesto de carbono orgánico, de modo que tiene lugar un revestimiento superficial del compuesto de titanio de partida con el compuesto de carbono. En este caso, el compuesto de carbono orgánico se puede presentar fisiorbido o quimisorbido en la superficie del compuesto de titanio de partida. El revestimiento de la superficie del compuesto de titanio puede tener lugar mediante disolución del compuesto de carbono en la suspensión de compuesto de titanio de partida. Del mismo modo es posible una mezclado intensa del compuesto de carbono con un compuesto de titanio de partida pulverulento desecado previamente. En el caso de uso de hidrato de titanio, el compuesto de carbono también se puede mezclar con la disolución a hidrolizar ya en la preparación de hidrato de titanio. En la mezcla acabada de compuesto de titanio de partida y compuesto de carbono, la cantidad de compuesto de carbono, referida al compuesto de titanio de partida (como material sólido), asciende a 1 hasta 40 % en peso. Si la mezcla acabada se presenta como suspensión, ésta se puede desecar para dar un material sólido pulverulento antes de la elaboración subsiguiente. A tal efecto se ofrecen procedimientos conocidos, tales como secado por pulverización o secado en lecho turbulento. La mezcla acabada, y en caso dado desecada previamente, se somete a tratamiento térmico a temperaturas de como máximo 400°C . El tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera oxidante, preferentemente en aire o en una mezcla de oxígeno-aire. En este caso produce la descomposición del compuesto de carbono orgánico en la superficie del compuesto de titanio de partida, y la liberación de H_2O , CO_2 y CO. Aunque el tratamiento térmico puede tener lugar también en funcionamiento por cargas – discontinuo –, por ejemplo en un

horno de laboratorio comercial, por motivos económicos se prefiere un proceso continuo, en el que se puede operar en un determinado perfil de temperaturas. Como procedimientos continuos entran en consideración todos los procedimientos con los que se puede realizar un perfil de temperaturas correspondiente y el tiempo de permanencia necesario. Los grupos especialmente apropiados son hornos tubulares giratorios calentados indirecta y directamente. También se pueden usar reactores de lecho fluidizado, secadores de lecho turbulento o mezcladores de reja calentados. Los tres grupos citados en último lugar se pueden hacer funcionar también en régimen discontinuo.

El tratamiento térmico se lleva a cabo de modo que se forma un producto (vlp-TiO₂) con un contenido en carbono de 0,05 a 4,0 % en peso, preferentemente 0,05 a 2,0 % en peso, de modo especialmente preferente 0,3 a 1,5 % en peso, y en especial 0,4 a 0,8 % en peso. En el transcurso del tratamiento térmico tiene lugar un cambio de color de blanco a pardo, y finalmente a beige. El producto final se distingue por una coloración beige a ligeramente pardo amarillenta. Se caracteriza por que el carbono es detectable en zonas amorfas y policristalinas de la capa superficial, así como en la propia superficie. El producto es fotoactivo en luz visible.

Tras el tratamiento térmico, el producto se desaglomera con procedimientos conocidos, a modo de ejemplo en un molino de clavijas, molino de chorro, o molino de chorro inverso. En el caso de mezclas pulverulentas desecadas previamente, el tratamiento térmico conduce casi siempre a productos exentos de aglomerado, que no requieren moliitura adicional. La finura de grano a obtener depende del tamaño de grano del compuesto de titanio de partida. La finura de grano o la superficie específica del producto se sitúa sólo ligeramente por debajo, pero en el mismo orden de magnitud que el del educto. La finura de grano de fotocatalizador pretendida depende del campo de uso del fotocatalizador. Ésta se sitúa habitualmente en el mismo intervalo que los pigmentos de TiO₂, pero también puede ser inferior o superior. La superficie específica según BET se sitúa en 100 a 250 m²/g, preferentemente en 130 a 200 m²/g, en especial en 130 a 170 m²/g.

Ejemplos

La invención se describe más exactamente a continuación por medio de los siguientes ejemplos, sin que se deba limitar con ello el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se diluye una pasta acuosa de oxihidrato de titanio (35 % en peso de material sólido), producida según el procedimiento de sulfato, con agua destilada a temperatura ambiente, hasta que se forma una suspensión agitable. La proporción de material sólido se sitúa en 20 a 25 %. Se añade disolución de NaOH (al 36 % en peso) hasta que se ajusta un valor de pH entre 6,0 y 7,0. La suspensión se filtra a continuación y se lava con agua destilada, hasta que el contenido en SO₃ medido en el residuo desecado se sitúa por debajo de 1 % en peso.

El oxihidrato de titanio neutralizado y lavado de este modo se diluye de nuevo a continuación con agua destilada para dar una suspensión agitable (25 % de material sólido) y se añade de ácido succínico al 12 % en peso, referido al material sólido. El ácido succínico se añade a la suspensión como material sólido, y la suspensión se agita hasta que el ácido succínico se ha disuelto completamente. La suspensión se calienta a aproximadamente 60°C para la mejora de la solubilidad de ácido succínico. La suspensión preparada de este modo se seca bajo evaporador de superficie (radiador IR) bajo agitación, hasta que se forma una masa pastosa a partir de la suspensión. A continuación, la masa pastosa se seca en un armario de secado de laboratorio a 150°C hasta que la proporción de material sólido asciende a > 98 %.

Se desmenuzan finamente 300 g de mezcla de oxihidrato de titanio/ácido succínico desecado (por ejemplo mediante molienda en mortero y tamizado), y el polvo obtenido se coloca en una cápsula de cuarzo con tapa a 290°C en un horno de laboratorio. A intervalos de 1 a 2 horas se extrae la cápsula de cuarzo, y se mezcla el polvo de nuevo. Después de 13 a 15 horas en el horno de laboratorio, el color del polvo ha variado de inicialmente amarillento, pasando por negro grisáceo, a pardo amarillento. El tratamiento térmico para dar vlp-TiO₂ ha concluido cuando el contenido en carbono, de inicialmente 5 a 5,5 % en peso, ha descendido a aproximadamente 0,65 a 0,80 % en peso.

A continuación, el fotocatalizador se desaglomera y se analiza en cuanto al contenido en carbono, propiedades ópticas, superficie según BET y fotoactividad.

Ejemplo 2

Procedimiento análogo al del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añade 12 % en peso de pentaeritrita como material sólido a la suspensión de oxihidrato de titanio.

Ejemplo 3

Procedimiento análogo al del Ejemplo 2, con la diferencia de que se añade 5 % en peso de pentaeritrita como material sólido a la suspensión de oxihidrato de titanio.

Ejemplo 4

Se prepara una suspensión de oxihidrato de titanio/pentaeritrita empleando de 5 % en peso de pentaeritrita como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del Ejemplo 1, el tratamiento térmico de la suspensión obtenida de este modo se lleva a cabo en un horno tubular giratorio del siguiente modo:

- 5 El horno tubular giratorio se hace funcionar en procedimiento de contracorriente y se calienta directamente a través de un mechero de gas. La llama abierta del mechero de gas está protegida mediante un tubo de llama, y de este modo impide un contacto directo con el producto (vlp-TiO₂). La longitud de horno calentada asciende a 7 m, y el diámetro interior asciende a 0,3 m. La suspensión se pulveriza en la entrada del horno. La cantidad de alimentación de suspensión asciende a 40 kg/h. Las estructuras de cadenas en la entrada del horno aseguran una buena fluidización, y con ella un rápido secado, y un subsiguiente desmenuzado del material desecado. El tiempo de paso a través del horno tubular giratorio hecho funcionar de forma continua asciende a 1 hora. La temperatura de horno en la zona de salida se regula a 260°C a través de la cantidad de gas en el quemador. En la salida del horno se produce el vlp-TiO₂ como polvo fino con un color pardo amarillento. A continuación, el vlp-TiO₂ se desaglomera en un mezclador de laboratorio (Braun, MX 2050) y se analiza en cuanto al contenido en carbono, propiedades ópticas, superficie según BET y fotoactividad.
- 10
- 15

Ejemplo 5

Proceso análogo al del Ejemplo 4, con la diferencia de que la temperatura de horno en la zona de salida se regula a 280°C a través de la cantidad de gas en el mechero.

Ejemplo 6

- 20 Se prepara una suspensión de oxihidrato de titanio/pentaeritrita empleando 5 % en peso de pentaeritrita, como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del Ejemplo 1, la suspensión se seca previamente en un horno calentado eléctricamente para dar un material sólido pulverulento con un contenido en humedad residual de 22 %. El tratamiento térmico del material de partida pulverulento desecado previamente se lleva a cabo en un horno tubular giratorio hecho funcionar de manera continua, calentado indirectamente, del siguiente modo:
- 25 El horno tubular giratorio se acciona en régimen de contracorriente y se calienta eléctricamente en tres zonas. La longitud de horno calentada asciende en total a 2700 mm, y el diámetro interior asciende a 390 mm. El material sólido pulverulento se transporta a la entrada del horno a través de un tornillo sin fin de dosificación. Las estructuras de cadenas a lo largo de la longitud total del tubo giratorio procuran una distribución homogénea en el horno e impiden aglomeraciones en la pared del horno. La cantidad de alimentación asciende a 25 kg de material sólido por hora. El tiempo de paso a través del horno tubular giratorio accionado continuamente asciende a 0,5 horas. La temperatura de horno se regula eléctricamente en tres zonas de calefacción. La temperatura de cada una de las tres zonas de calefacción es regulable individualmente. En la salida del horno se produce el vlp-TiO₂ en forma de un polvo fino de color beige. A continuación, el vlp-TiO₂ se desaglomera en un mezclador de laboratorio (Braun, MX 2050) y se analiza en cuanto al contenido en carbono, propiedades ópticas, superficie según BET y fotoactividad.
- 30
- 35 Contraejemplo

Se mezcla con 12 % de pentaeritrita y se trata térmicamente un pigmento de TiO₂ (anatasa) con una superficie según BET de aproximadamente 10 m²/g (producto comercial Kronos 1000), análogamente al Ejemplo 2.

Ejemplo	Orgánica	Tratamiento térmico		Analítica de vlp-TiO ₂				Fotoactividad	
		°C	Tiempo (h)	Contenido en C (%)	Ensayo PLV			BET m ² /g	Degradación de 4-CP en 120 min. (%)
					L*	b*	a*		
1	Ácido succínico	290	13	0,79	85,4	9,85	1,63	164	48
2	Pentaeritrta	290	28	0,75	86,9	10,08	1,53	158	50
3	Pentaeritrta	290	10	0,76	83,7	10,03	1,59	140	63
4	Pentaeritrta	260*	1**	0,92	85,1	11,7	1,2	152	58
5	Pentaeritrta	280*	1**	0,50	85,8	9,4	2,2	160	68
6	Pentaeritrta	300***	0,5**	0,78	83,0	11,0	2,6	167	86
Contraejemplo	Pentaeritrta	290	42	0,82	74,7	9,12	2,50	11,6	< 5

* Temperatura máxima, media en la salida del horno tubular giratorio
 ** Tiempo de paso del producto de alimentación a través del horno tubular giratorio
 *** Temperatura de las tres zonas de calefacción, medida en la zona de los elementos de calefacción

En la tabla se reúnen la analítica y la fotoactividad de vlp-TiO₂. El vlp-TiO₂ preparado a partir de hidrato de titanio (Ejemplos 1 a 6) muestra una extraordinaria eficacia fotocatalítica en la zona espectral visible, con buenos valores

ópticos (ensayo PLV). El uso de pigmento de anatasa en lugar de hidrato de titanio como compuesto de titanio de partida conduce a un producto sin fotoactividad digna de mención (contraejemplo).

Ejemplo 7

Se suspenden 5 g de dióxido de titanio (producto comercial hidrato de titanio 0 TRONOX de la firma Kerr-McGee Pigments GmbH) a temperatura ambiente en 20 ml de agua destilada, se mezclan con 5 ml de etilenglicol (producto comercial de la firma FLUKA AG), y se tratan durante 30 min en baño de ultrasonidos (Sonorex Super RK 106 de la firma Bandelin Electronic, Berlín; 35 kHz, rendimiento 120 W eff. Hf). Tras agitación magnética durante la noche se separa el disolvente, preferentemente en vacío, se seca el residuo a 100 hasta 200°C, de modo preferente a aproximadamente 200°C, al menos durante 12 horas, después se calienta a 300°C en un recipiente cerrado en el espacio de una hora, y a continuación se mantiene tres horas más a esta temperatura. En este caso se puede verificar un cambio de color del polvo de blanco, pasando por pardo oscuro, a beige. Un calentamiento más largo conduce a polvos incoloros, inactivos.

El análisis elemental del producto da por resultado 2,58 % en peso de carbono, 0,02 % en peso de nitrógeno y 0,40 % en peso de hidrógeno. El TiO_2 no modificado contiene 0,07 % en peso de C y 0,0 % en peso de N, y 0,0 % en peso de H.

Ejemplo 8

Para la disolución del compuesto de carbono superficial se agitan 5 g de vlp- TiO_2 durante la noche en 100 ml de un hidróxido sódico 2 M (pH 12). Mediante centrifugado se obtiene un extracto pardo amarillento y un residuo blanquecino apenas teñido, este último se seca a 100°C. El polvo obtenido de este modo no muestra actividad en luz visible en la degradación de 4-clorofenol. Si el polvo se reúne de nuevo con el extracto y se calienta algo, de modo preferente a aproximadamente 200°C, éste posee la misma actividad en la reacción de degradación que el vlp- TiO_2 no tratado (no lixiviado).

Ejemplo 9

Para el revestimiento de una lámina de material sintético se suspende un polvo preparado según el Ejemplo 6 en baño de ultrasonidos en un líquido como metanol o etanol, y la suspensión resultante se aplica lo más finamente posible sobre la lámina por medio de un pulverizador. Tras secado subsiguiente a 343 K se puede repetir el revestimiento hasta la consecución del grosor de capa deseado.

En lugar de la lámina de material sintético se puede usar otro soporte, tal como, por ejemplo, papel (véase el ensayo según la figura 6) o aluminio (véase en métodos de ensaño h): „revestimiento por inmersión“).

Métodos de medición

a) Determinación de los valores ópticos (ensayo PLV)

El método sirve para la determinación de los valores ópticos claridad L^* , tono a^* y tono b^* de vlp- TiO_2 . A partir del vlp- TiO_2 a analizar se prepara un comprimido pulverulento, bajo condiciones definidas, con una prensa hidráulica pequeña de la firma MATRA, Frankfurt. Con el colorímetro HUNTERLAB Tristimulus se determinan a continuación los valores de remisión en el comprimido pulverulento.

El vlp- TiO_2 se muele antes de la preparación del comprimido. A tal efecto se introducen 100 g de vlp- TiO_2 obtenido en un mezclador comercial (fabricante: Braun, modelo: MX 2050), y se muele 12 veces durante 5 s. Entre cada paso de molienda se abre el mezclador y se entremezcla el polvo de nuevo. En una placa base con concavidad circular se dispone una hoja de papel blanco mate por ambas caras, y se impele con la prensa un anillo metálico (altura 4 cm, diámetro 2,4 cm) en la concavidad. Aproximadamente 25 g de vlp- TiO_2 molido se añaden al anillo metálico bajo ligera agitación y sacudida. El polvo se comprime con una presión de 2-3 kN. El proceso de prensado se repite una segunda vez hasta la consecución de la presión de operación deseada, de 15 kN.

Mediante giro cuidadoso y extracción del anillo metálico se separa el mismo de la placa base. Se retira el papel entre la placa base y el anillo. En el anillo se encuentra ahora el comprimido que se usa para el proceso de medición en el colorímetro HUNTERLAB. Los valores de medida L^* , a^* , b^* se leen directamente en el colorímetro.

b) Determinación de la fotoactividad (degradación de contaminantes)

En luz artificial visible:

Se dispersan durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos 15 mg de vlp- TiO_2 en 15 ml de una disolución $2,5 \times 10^{-4}$ molar de 4-clorofenol, y a continuación se irradian en un banco óptico en una cubeta circular enfriada con agua. Las irradiaciones para la determinación de la fotoactividad se efectúan con una lámpara de arco corto de xenón Osram XBO 150 W instalada en una caja de lámpara focalizante (AMKO Mod. A1020, distancia focal 30 cm). El espectro de esta lámpara se representa en la figura 10. Las reacciones se llevan a cabo en una cubeta circular de 15 ml de capacidad, enfriada con agua, con un diámetro interno de 30 mm y un grosor de capa de 20 mm. La suspensión de

- reacción se puede agitar con un motor de agitación ubicado lateralmente y agitadores magnéticos. La cubeta circular se representa en la figura 11. La cubeta se fija en el foco de la lámpara. La luz se focaliza de modo que se irradia solo el espacio de reacción de la cubeta. Todos los componentes se fijan a un banco óptico. Para la eliminación de luz UV se introduce en la trayectoria del haz un filtro de Kant (firma Schott), cuya transparencia se sitúa en $\lambda \geq 455$ nm. Para impedir un posible calentamiento del espacio de reacción debido a la irradiación se monta adicionalmente un filtro IR en la trayectoria del haz. En este caso se trata un cilindro cargado con agua (diámetro 6 cm, longitud 10 cm).
- El descenso de la concentración de 4-clorofenol se sigue por medio de espectroscopía UV ($\lambda = 224$ nm) o, en el caso de degradación (oxidación), a través de la medición del contenido total en carbono orgánico (valor TOC).
- En luz diurna difusa de un espacio interno:
- Se dispersan durante 10 minutos en baño de ultrasonidos 50 mg de vlp-TiO₂ en 50 ml de una disolución $2,5 \times 10^{-4}$ molar de 4-clorofenol, y a continuación se exponen a la luz diurna en un espacio cerrado en un matraz Erlenmeyer (100 ml) bajo agitación.
- Degradación de gas de acetaldehído, vapor de benceno y monóxido de carbono:
- En un matraz esférico (1 l) cargado con gas de acetaldehído saturado en aire (2 % en vol.) o con vapor de benceno (5 % en vol.) o con monóxido de carbono, se introducen dos filtros circulares revestidos por ambas caras con vlp-TiO₂ (papel, d = 15 cm, 12 mg de catalizador por filtro).
- A continuación se expone el matraz a la luz diurna en el laboratorio, y se sigue el descenso de contaminantes y la formación de dióxido de carbono por medio de espectroscopía IR.
- c) Determinación del contenido en carbono
- La determinación se efectúa como contenido en carbono orgánico total (TOC) con el analizador de carbono LECO C-200. El método de medición se basa en la combustión de la sustancia orgánica contenida en el TiO₂ en horno de inducción bajo gas de oxígeno, y la subsiguiente determinación del dióxido de carbono formado por medio de detección IR. La pesada de TiO₂ asciende aproximadamente a 0,4 g.
- d) Determinación de la superficie específica según BET (Brunauer-Emmett-Teller)
- La superficie según BET se mide con un Tristar 3000 de la firma Micromeritics según el principio estático-volumétrico.
- e) Mediciones XPS
- Para la medición de las energías de enlace se usó el aparato Phi 5600 ESCA Spektrometer (energía de paso de 23,50 eV; Al estándar; 300,0; 45,0°).
- f) Mediciones ESR
- Para la medición de los espectros de resonancia electrónica se usó un espectrómetro Bruker Elexys 580 de banda X (9,5 GHz). La muestra se sometió a vacío a 10^{-5} Torr, se cargó con helio hasta una presión de 10^{-2} Torr, y a continuación se fundió. La medición se efectuó bajo las siguientes condiciones:
- Campo magnético modulado con 100 Hz, potencia RF: 0,0002-1 mW. Campo: 3340-3500 G. Anchura de barrido: 100-500 G. Tiempo de conversión: 81,92 ms. Constante de tiempo: 40,96 ms. Amplitud modificada: 0,2-13 G, temperatura: 5 K. El valor g se determina por medio de una sonda de Hall.
- g) Medición de espectros de reflexión difusos (función de Kubelka-Munk)
- Los espectros de reflexión difusos de los polvos se midieron con un espectrómetro UV/Vis Shimadzu UV-2401, que estaba equipado con una esfera de Ulbricht. Como estándar blanco sirvió sulfato de bario, con el que se trituraron los polvos en un mortero antes de la medición. La función de Kubelka-Munk es proporcional a la absorbancia.
- h) Propiedades superhidrófilas
- Para la medición del ángulo de contacto de agua se suspendió respectivamente vlp-TiO₂ y TiO₂ no modificado en agua destilada, se aplicó mediante „revestimiento por inmersión“ sobre una plaquita de aluminio de 5 x 5 cm de tamaño, y se calcinó 1 hora a 400°C. Tras almacenamiento en luz diurna se midió un ángulo de contacto de 21° para dióxido de titanio no modificado, por el contrario solo de 8° para vlp-TiO₂. El ángulo de contacto para la plaquita de aluminio no revestida ascendía a 91°.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Fotocatalizador que contiene carbono a base de dióxido de titanio con una absorción de la luz en el intervalo de $\lambda > 400$ nm, que contiene partículas de dióxido de titanio con una superficie específica según BET de 100 a 250 m²/g, y con un contenido en carbono en el intervalo de 0,05 a 4 % en peso, referido a TiO₂, encontrándose el contenido en carbono solo en una capa superficial de las partículas de dióxido de titanio.
- 2.- Fotocatalizador según la reivindicación 1, caracterizado por que la función de Kubelka-Munk proporcional a la absorbancia F(R00) asciende, en el caso de 500 nm, a aproximadamente a 50 % y, en el caso de 600 nm, a aproximadamente 20 % del valor a 400 nm.
- 10 3.- Fotocatalizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que su contenido en carbono se sitúa en el intervalo de 0,05 a 2,0 % en peso, preferentemente de 0,3 a 1,5 % en peso, y de modo especialmente preferente de 0,4 a 0,8 % en peso, referido a TiO₂.
- 4.- Fotocatalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la superficie específica según BET asciende a 100 hasta 250 m²/g, preferentemente 130 a 200 m²/g, de modo especialmente preferente 130 a 170 m²/g.
- 15 5.- Procedimiento para la preparación de un dióxido de titanio que contiene carbono, fotoactivo en luz visible, según la reivindicación 1, caracterizado por que se mezcla íntimamente un compuesto de titanio, que presenta una superficie específica según BET de al menos 50 m²/g, con un compuesto de carbono orgánico, y la mezcla se trata térmicamente a una temperatura de hasta 400°C.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el compuesto de titanio es un óxido de titanio amorfo, parcialmente cristalino o cristalino, o bien óxido de titanio hidratado, o un hidrato de titanio o un oxihidrato de titanio.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que la sustancia que contiene carbono presenta una temperatura de descomposición de un máximo de 400°C, preferentemente < 350°C, y de modo especialmente preferente < 300°C.
- 25 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la sustancia que contiene carbono es un hidrocarburo que contiene al menos un grupo funcional.
- 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que el tratamiento térmico se lleva a cabo en un grupo de calcinación a hacer funcionar continuamente, de modo preferente en un horno tubular giratorio o en lecho fluidizado.
- 30 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que el tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera oxidante, preferentemente en aire o en una mezcla de oxígeno-aire.
- 11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que, antes del tratamiento térmico, tiene lugar un secado previo separado, por ejemplo en un secador de pulverización o un secador de lecho fluidizado.
- 35 12.- Uso del fotocatalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 como capa fina sobre vidrio, madera, fibras, cerámica, hormigón, materiales de construcción, SiO₂, metales, papel y materiales sintéticos.
- 13.- Uso del fotocatalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 en materiales sintéticos, láminas de material sintético, fibras, papel y pavimentos.
- 40 14.- Uso del fotocatalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 en la industria de la construcción en la producción de componentes, en especial en la producción de piezas acabadas de hormigón, adoquines de hormigón, tejas, cerámica, baldosas, papeles pintados, tejidos, paneles y elementos de revestimiento para techos y paredes en interiores y exteriores, y en la industria automovilística.
- 45 15.- Uso del fotocatalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 en instalaciones de climatización, aparatos para la depuración del aire y esterilización del aire, en la purificación de agua, en especial con fines antibacterianos o antivirales, en pilas fotovoltaicas y para la disociación de agua.

Figura 1

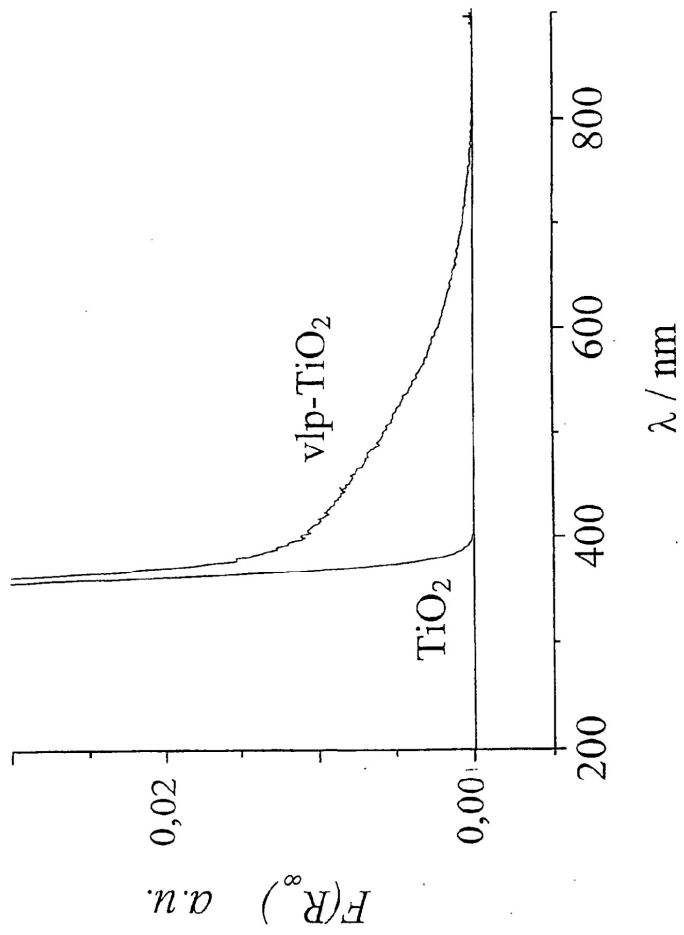


Figura 2

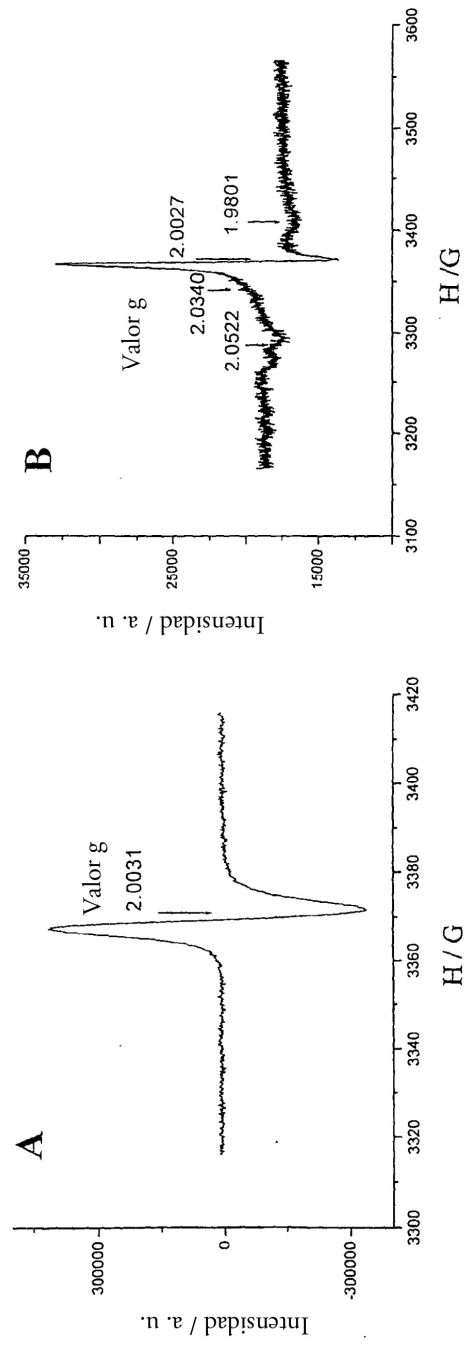


Figura 3

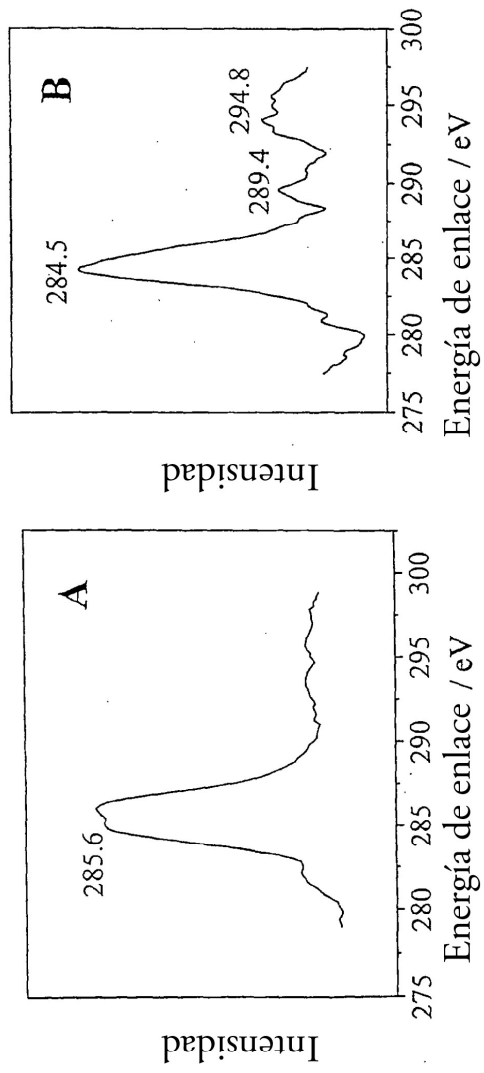


Figura 4

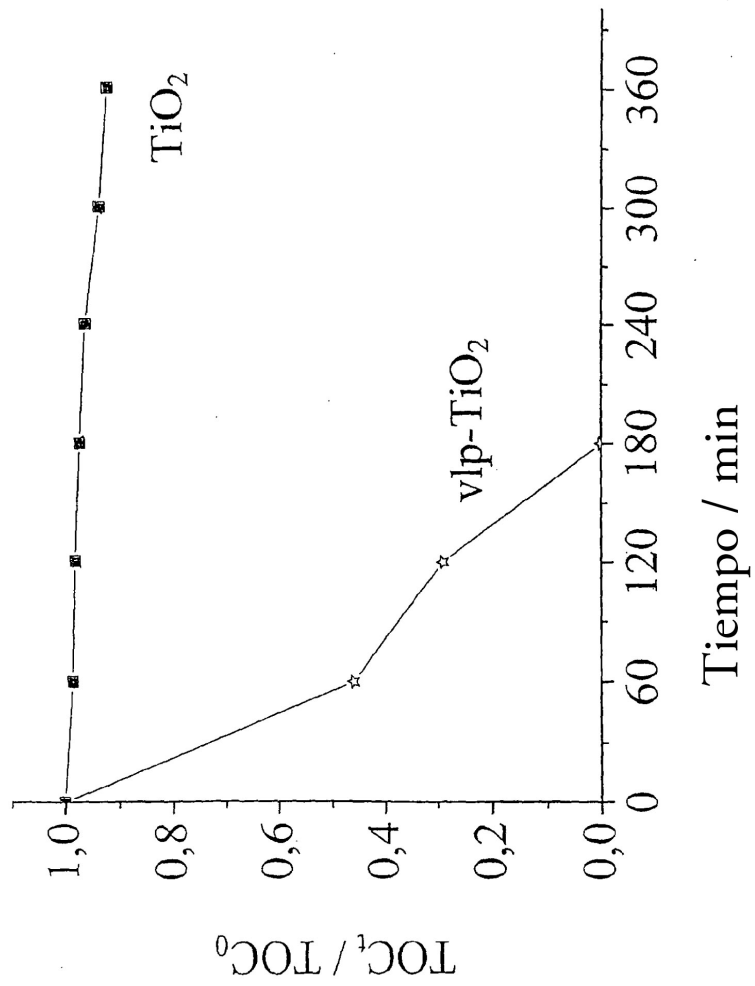


Figura 5

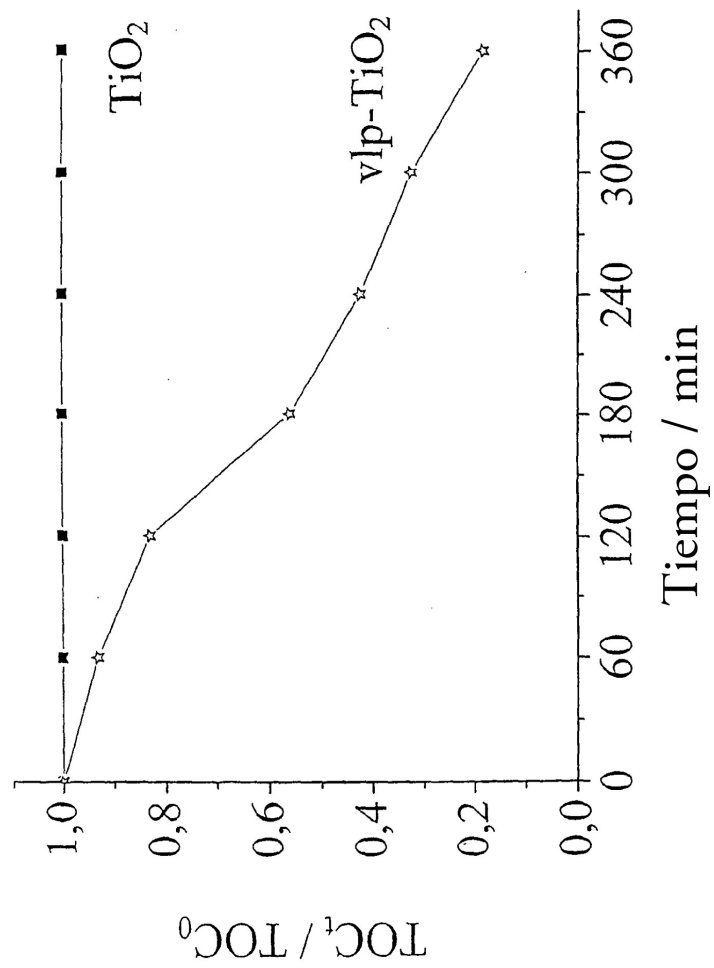


Figura 6

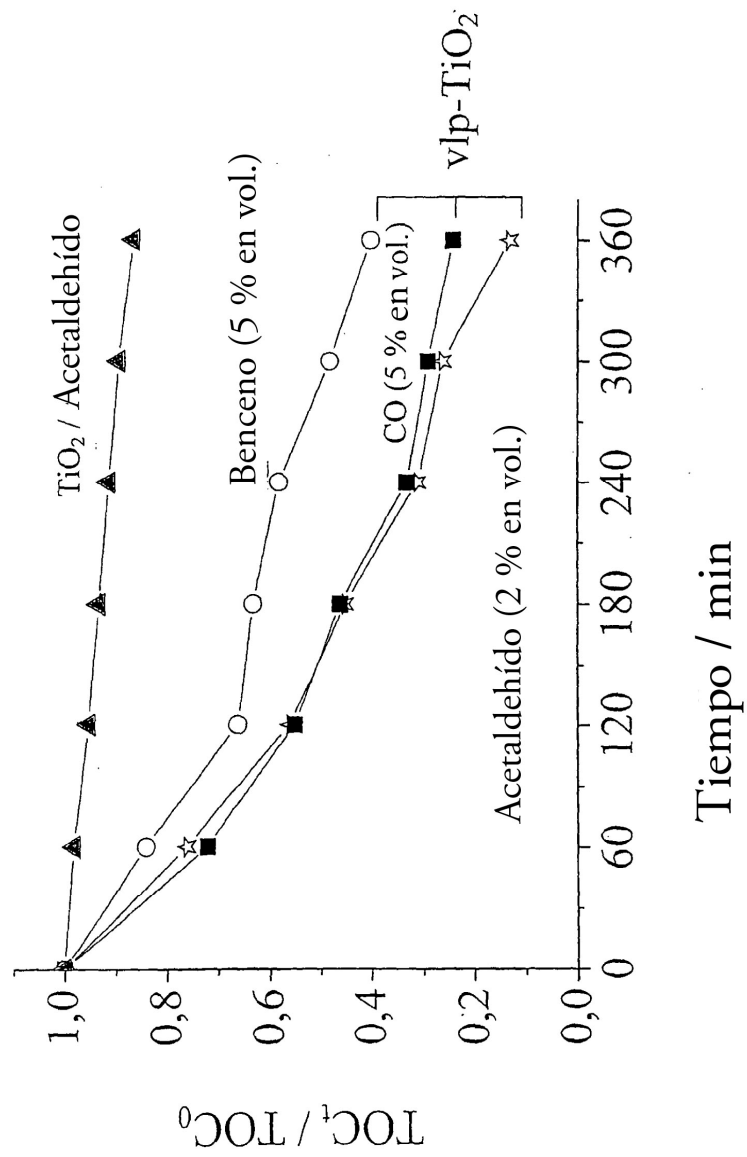


Figura 7

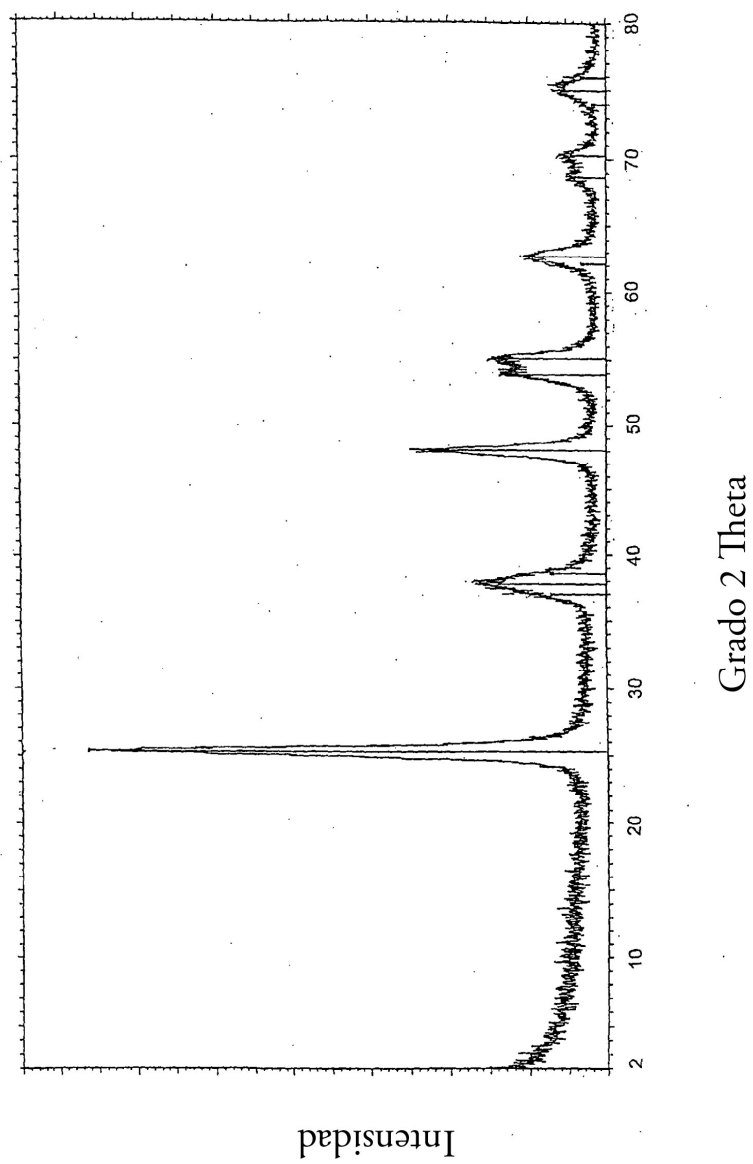


Figura 8



Figura 9

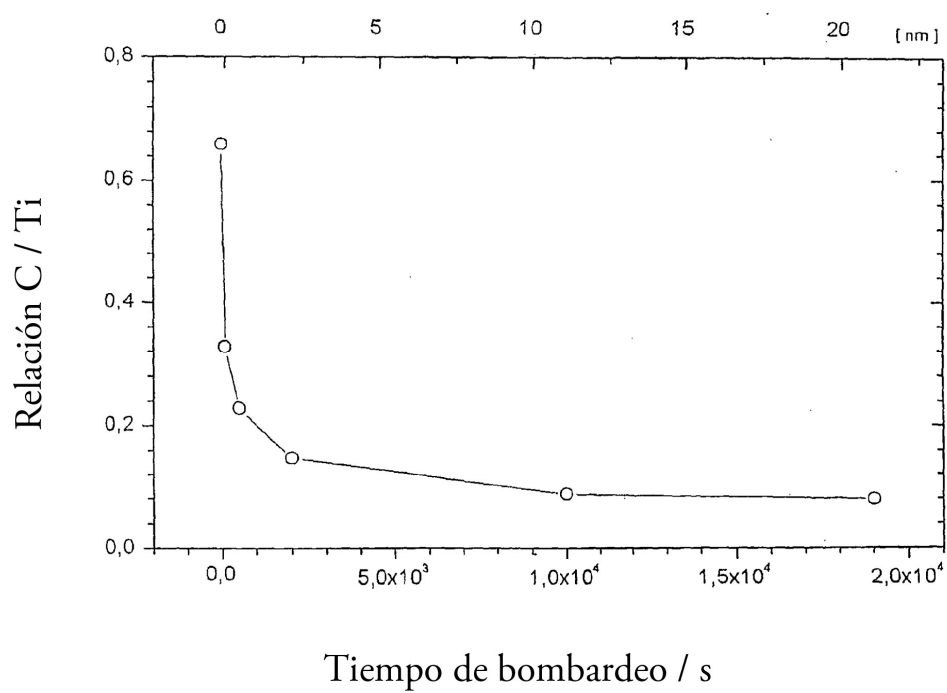


Figura 10

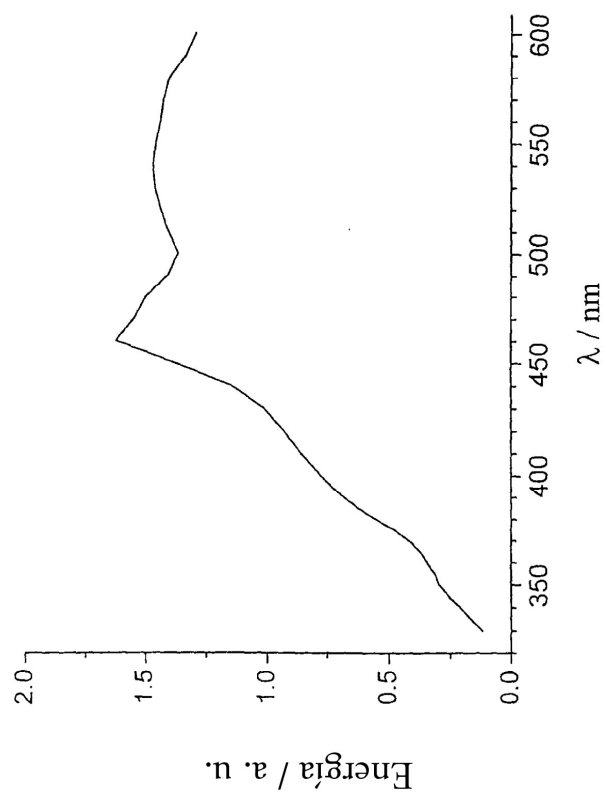
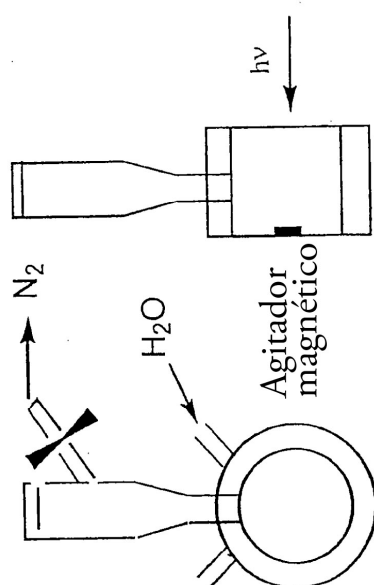


Figura 11



Cubeta redonda de cuarzo