

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 023**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 53/86</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/06</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/28</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/28</b>	(2006.01)	<b>C01G 23/047</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/40</b>	(2006.01)	<b>C01G 23/053</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/42</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/50</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/52</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/72</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/755</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2009 PCT/CZ2009/000020**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09103250**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09712701 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 2247369**

54 Título: **Estructura de catalizador de dióxido de titanio para procesos hasta 1.000°C y fabricación de dicha estructura**

30 Prioridad:

**21.02.2008 CZ 20080095**

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

**14.04.2021**

73 Titular/es:

**ADVANCED MATERIALS- JTJ S.R.O. (100.0%)  
Kamenné Zehrovice 23  
273 01 Kamenné Zehrovice, CZ**

72 Inventor/es:

**PROCHÁZKA JR., JAN y  
PROCHÁZKA SR., JAN**

74 Agente/Representante:

**ARPE FERNÁNDEZ, Manuel**

ES 2 819 023 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

Estructura de catalizador de dióxido de titanio para procesos hasta 1.000°C y fabricación de dicha estructura

Campo técnico

**[0001]** La invención hace referencia a una estructura de catalizador de TiO<sub>2</sub> adecuada para procesos catalíticos a una temperatura de hasta 1000° C.

Antecedentes de la invención

**[0002]** El aumento de la eficiencia de las nuevas estructuras catalizadoras y estructuras de apoyo de la catálisis para catálisis heterogéneas está adquiriendo una importancia cada vez mayor, teniendo en cuenta el incremento en los costes energéticos. La composición de la sustancia activa resulta esencial para la eficiencia de la estructura del catalizador, pero también lo son su área superficial y la accesibilidad de la superficie. No resulta sencillo garantizar estas dos propiedades. Salvo en el caso de la macro-forma final, creada, por ejemplo, mediante pelletización, los factores que afectan a la accesibilidad de la superficie son la estructura interna, su porosidad y la configuración geométrica de las partículas.

**[0003]** La elección de la estructura más adecuada de soporte del catalizador desempeña un papel crucial, sobre todo en aquellos casos en los que es necesario crear un enlace químico entre el portador y el catalizador. Este es el caso, por ejemplo, del sistema formado por SiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> (estructura de soporte) y MoO<sub>3</sub> (catalizador)

**[0004]** Los problemas de síntesis y la resistencia térmica de la estructura de catalizador suelen ser unos factores muy importantes y que limitan su usabilidad. La preparación o aplicación de un catalizador suele requerir unas temperaturas relativamente elevadas a las cuales la estructura puede sinterizarse, densificarse o perder el área superficial específica, además de que puede producirse una reacción química no deseada entre la estructura de soporte del catalizador y el propio catalizador.

**[0005]** Las nano-partículas de TiO<sub>2</sub> en sus formas hidratada o anatasa resultan especialmente sensibles a los ciclos térmicos que superan los 300° C.

**[0006]** El documento EP 0782971 A1 describe un proceso de fabricación de partículas extra-grandes de pigmento de anatasa. El proceso de calcinación tiene lugar por encima de los 1000° C. La anatasa de dióxido de titanio recibida tiene un tamaño medio de partícula elevado (0,2 – 0,3 micrómetros = 200 - 300 nanómetros).

**[0007]** En el documento US 2003/0181329, Jun Tanaka describe un procedimiento hidrotérmico a baja temperatura para la obtención de partículas compuestas de TiO<sub>2</sub> fotocatalítico y un compuesto inactivo como fotocatalizador. El TiO<sub>2</sub> está en forma de rutilo, brookita o anatasa, mientras que el compuesto se selecciona entre los integrantes de un grupo formado por compuestos de Si, Al, P, S y N, existiendo parcialmente dicho compuesto sobre una superficie de dióxido de titanio, incrementando su actividad fotocatalítica total.

**[0008]** La fase de preparación del lodo de base acuosa que comprende dióxido de titanio incluye un proceso de síntesis húmeda de dióxido de titanio.

**[0009]** El documento WO 2007/024917 A2 describe una nano anatasa-TiO<sub>2</sub> dopada con fósforo y con una elevada fotocatalización, así como el procedimiento de fabricación de la misma.

**[0010]** El proceso de pirólisis por atomización, por el que se obtiene nano anatasa-TiO<sub>2</sub> dopada con fósforo y con una actividad fotocatalítica varias veces más elevada, en comparación con una anatasa no dopada, comprende las siguientes etapas:

1) secado por atomización de una solución dopada con fósforo de oxicloruro de titanio, oxisulfato de titanio o una solución acuosa de otra sal de titanio, con la finalidad de obtener un producto intermedio sólido a base de dióxido de titanio amorfo con átomos de fósforo homogéneamente distribuidos por el material.

2) calcinación del producto intermedio sólido amorfo a una temperatura de entre 300 y 900° C. Las partículas se habían organizado en una macroestructura de película delgada de esfera hueca (todos los ejemplos).

**[0011]** El dopado mediante fósforo se utiliza para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>. A pesar del atractivo de las estructuras de TiO<sub>2</sub> en forma de anatasa como catalizador, su preparación mediante el proceso de sulfato, es decir, la hidrólisis del TiOSO<sub>4</sub> para la creación del hidrato de titanio de la composición Ti(OH)<sub>4</sub>, que posteriormente se calcina, presenta serios inconvenientes, como la pobre resistencia térmica, acompañada por la rápida pérdida del área superficial específica durante la exposición al calor, y por último, la transformación de la fase cristalina en rutilo. Los materiales preparados mediante el procedimiento del sulfato suelen mostrar un elevado contenido residual de hidrato y azufre, que no desaparecen ni siquiera a temperaturas superiores a los 450° C.

Resumen de la invención

**[0012]** La estructura de catalizador de TiO<sub>2</sub> conforme a la reivindicación 1 para procesos catalíticos realizados a una temperatura de hasta 800°C elimina los inconvenientes que acaban de mencionarse. Consiste en nano-partículas de TiO<sub>2</sub> en forma de anatasa cristalina, dopada con fósforo en una proporción variable entre un 0,05 y un 5 % en peso de P sobre la base del TiO<sub>2</sub>. Las nano-partículas se organizan en agregados circulares planos, cuya área superficial específica varía entre 40 y 120 m<sup>2</sup>/g. La estructura del catalizador de TiO<sub>2</sub> consistente en nano-partículas de TiO<sub>2</sub> se obtiene mediante secado y calcinación del producto intermedio a una temperatura que oscila entre 350 y 900° C, preferiblemente entre 450 y 800° C, durante un intervalo de entre 1 y 24 horas. El producto

intermedio se obtiene añadiendo un compuesto de fósforo correspondiente a un 0,05 a un 5% en peso del fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$  a la pasta de hidrato de titanio preparada mediante hidrólisis del oxisulfato de titanio.

5 **[0013]** La estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  conforme a la reivindicación 3 para procesos catalíticos realizados a una temperatura de hasta  $1000^\circ\text{C}$  consiste en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en la forma cristalina de anatasa, dopadas con entre un 0,05 y un 5% en peso de fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$ , con una morfología de las partículas compactas de agregado consistente en un área superficial específica de entre 20 y  $40\text{ m}^2/\text{g}$ . Las nano-partículas de anatasa se obtienen mediante secado y calcinación del producto intermedio a una temperatura que oscila en una gama de entre  $500$  y  $1000^\circ\text{C}$  durante un período comprendido entre 1 y 24 horas. El producto intermedio se obtiene añadiendo un compuesto de fósforo con un contenido de fósforo de entre un 0,05 y un 5% en peso sobre la base de  $\text{TiO}_2$  a la pasta de hidrato de titanio preparada mediante hidrólisis del oxisulfato de titanio.

10 **[0014]** La estructura del catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos de catálisis realizados a una temperatura de hasta  $800^\circ\text{C}$  o de hasta  $1000^\circ\text{C}$  consiste preferiblemente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en forma de anatasa cristalina, dopadas con entre un 0,55 y un 5% en peso de fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$ .

15 **[0015]** La utilización de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  resulta conveniente para muchos procesos de catálisis, cuando, conforme a la invención, las sustancias activas seleccionadas entre los integrantes del grupo formado por metales como plata, cobre, oro, metales del grupo del platino, níquel, molibdeno y óxidos metálicos, a excepción de los óxidos de metales alcalinos, se depositan sobre la superficie de la estructura de  $\text{TiO}_2$ .

20 **[0016]** El procedimiento de fabricación de la estructura de catalizador para procedimientos realizados a una temperatura de hasta  $800^\circ\text{C}$  se basa en la adición de un compuesto de fósforo en una cantidad variable entre un 0,05 y un 5% en peso de fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$  a la pasta de hidrato de titanio preparada mediante la hidrólisis del oxisulfato de titanio. El producto intermedio se seca y posteriormente se calcina a una temperatura de entre  $350$  y  $900^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $450$  y  $800^\circ\text{C}$  durante un período variable entre 1 y 24 horas. La estructura de catalizador así obtenida se encuentra en forma de polvo.

25 **[0017]** El procedimiento de fabricación de la estructura de catalizador para procedimientos realizados a una temperatura de hasta  $1000^\circ\text{C}$  se basa en la adición de un compuesto de fósforo en una cantidad variable entre un 0,05 y un 5% en peso de fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$  a la pasta de hidrato de titanio preparada mediante la hidrólisis del oxisulfato de titanio. El producto intermedio se seca y posteriormente se calcina a una temperatura de entre  $500$  y  $1000^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $450$  y  $800^\circ\text{C}$  durante un período variable entre 1 y 24 horas. La estructura de catalizador así obtenida se encuentra en forma de polvo.

30 **[0018]** El compuesto de fósforo se selecciona entre los integrantes del grupo de sustancias consistente en ácido fosfórico y fosfatos solubles en agua.

**[0019]** Resulta conveniente aplicar las sustancias activas al polvo de esta estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$ .

35 **[0020]** Es posible procesar el polvo obtenido a partir de las estructuras de catalizador, probablemente con las sustancias activas, para darle la forma requerida para la catálisis, mediante prensado, granulado, pelletización, laminado, micronización o cualquier otra técnica de uso común.

**[0021]** Las estructuras de catalizador consistentes en agregados planos circulares de nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en forma de anatasa, con un área específica de entre 40 y  $120\text{ m}^2/\text{g}$  pueden utilizarse para las aplicaciones a largo plazo a una temperatura de hasta  $800^\circ\text{C}$ .

40 **[0022]** Las estructuras de catalizador consistentes en agregados compactos de nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en forma de anatasa, con un área específica de entre 20 y  $40\text{ m}^2/\text{g}$  pueden utilizarse para las aplicaciones a corto plazo a una temperatura de hasta  $1000^\circ\text{C}$ .

45 **[0023]** Las estructuras de catalizador pueden utilizarse convenientemente para la destrucción catalítica de los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  procedentes de los agregados diésel y los gases de escape. También pueden utilizarse para aplicaciones fotocatalíticas o como estructura de soporte del catalizador para las sustancias activas seleccionadas entre los integrantes del grupo formado por plata, cobre, oro, metales del grupo del platino, níquel, molibdeno y óxidos metálicos, a excepción de los óxidos de metales alcalinos.

50 **[0024]** Las estructuras catalizadoras se encuentran en la fase cristalina de la anatasa. Las nano-partículas de anatasa están organizadas en formaciones más o menos planas circulares. Las formaciones planas circulares consisten en nano-partículas individuales, cuyas dimensiones varían normalmente entre 5 y 25 nanómetros. El radio medio de la unidad plana circular, en la cual se encuentran organizadas las nano-partículas suele ser de 30-50 nanómetros, y su espesor varía entre 5 y 25 nanómetros (corresponde a las dimensiones de las nano-partículas individuales de anatasa). Algunas de las unidades se encuentran interconectadas, formando unidades mayores con unas dimensiones de hasta 100 nanómetros. Gracias a su morfología, la estructura plana de nano-anatasa anteriormente mencionada posee una gran área superficial específica, una elevada porosidad, una excelente accesibilidad de la superficie y una estabilidad térmica significativamente más elevadas que las del  $\text{TiO}_2$  sin dopar.

55 **[0025]** La organización de las nano-partículas agregadas en la estructura circular plana se descubrió de forma sorprendente al añadir como dopante una pequeña cantidad de fósforo a la pasta de hidrato de titanio, que se calcinó con posterioridad. Mientras que el material sin dopar se limita a fundirse en agregados de gran tamaño, creando una mezcla de nano-partículas con un área superficial y una distribución de partículas de mayor tamaño más reducidas, sin signos de organización en una subestructura circular plana, el material dopado se organiza en unidades circulares planas tras la calcinación a la misma temperatura.

60 **[0026]** Además, la adición de fósforo estabiliza de forma evidente la fase cristalina de la anatasa y desplaza su transformación térmica en rutilo a temperaturas más elevadas.

65 **[0027]** Se demostró experimentalmente que esta estructura se forma durante el procesamiento térmico del hidrato de titanio dopado con fósforo  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  a temperaturas por encima de  $350^\circ\text{C}$ . El hidrato de titanio se obtiene a partir

del precursor del oxisulfato de titanio,  $\text{TiOSO}_4$ . El área superficial específica de la pasta de hidrato de titanio que constituye el material de partida de la reacción suele variar entre 200 y 350  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**[0028]** La razón exacta se desconoce; no obstante, la utilización del hidrato de titanio preparado en una forma diferente, por ejemplo, por hidrólisis del oxiclورو de titanio, en combinación con el dopado mediante fósforo, no produce la morfología de agregados organizados en círculos planas.

**[0029]** Las fases de la formación, existencia y transformación de la morfología plana circular de los agregados se muestran de forma esquemática en la figura 1. La figura 2A muestra una fotografía tomada mediante microscopía de barrido electrónico de los agregados anteriormente mencionados, que sugiere pequeños anillos planos. La Figura 2B capta la transformación de los agregados circulares planas en las nano-partículas compactas de anatasa, correspondiendo el tamaño medio de las partículas individuales aproximadamente al tamaño original del radio de la estructura circular plana. En base a las figuras 2A y 2B es evidente que el cambio de morfología va acompañado de una disminución significativa del área superficial específica del producto nano-anatasa. La temperatura a la cual la estructura circular plana se transforma en la morfología de partículas compactas es específica para el contenido particular de fósforo. La concentración de fósforo estabiliza la morfología circular a temperaturas elevadas, a las cuales el material sin dopar se sinteriza por completo, pierde el área superficial específica o incluso cambia la fase cristalina.

**[0030]** Para crear la estructura plana circular de la nano-anatasa, es recomendable utilizar un nivel de fósforo situado en el rango de entre 0,05 y 5% en peso, situándose el nivel de fósforo óptimo entre un 0,1 y un 1% en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$ .

**[0031]** Si la cantidad de fósforo es cero, las partículas se funden entre sí espontáneamente y se genera una amplia distribución del tamaño de las partículas tan pronto como el hidrato se convierte en óxido. Sin fósforo, no se crea la morfología circular plana organizada.

**[0032]** Con un contenido bajo en fósforo, de entre 0,05 y 0.1% en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$ , la estructura plana circular de los agregados de nano-anatasa es estable aproximadamente en la gama de temperaturas situada entre 500 y 600° C.

**[0033]** Otro incremento del contenido de fósforo hasta una cifra de entre un 1 y un 5% en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$  hace subir la temperatura de transformación de la estructura circular plana hasta un valor situado entre 650 y 800° C.

**[0034]** Si aumentamos la temperatura de calcinación en otros 100 a 250° C, se produce otro cambio en la morfología, debido a la fusión intensiva de partículas en grandes agregados similares a los que se encuentran en el producto sin dopar. Veremos un colapso del área superficial específica y la generación de una amplia distribución de tamaños de partículas. El producto típico de esta fusión se muestra en la figura 3. Las partículas de anatasa altamente sinterizadas se encuentran en su mayoría fuera de la gama de tamaños nano. El área específica de los productos fundidos suele encontrarse por debajo de 20 $\text{m}^2/\text{g}$ , y más frecuentemente entre 5 y 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . A pesar de sus inconvenientes, es este tipo de productos altamente sinterizados el que actualmente utilizamos para las estructuras de catalizador empleadas para diversas síntesis en la industria.

**[0035]** La fabricación de los productos mencionados anteriormente con la estructura plana circular de la nano-anatasa se basa en la preparación de una pasta de hidrato de titanio  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  mediante hidrólisis de oxisulfato de titanio,  $\text{TiOSO}_4$ , la adición de un compuesto que contenga fósforo, el secado de la pasta dopada y la consiguiente calcinación a una gama de temperaturas situada entre 350° C y 900° C durante un período de tiempo de 1 a 24 horas.

**[0036]** En caso de preparar el oxisulfato de titanio a partir de un mineral que ya contenga fósforo, por ejemplo, limenita, la cantidad de fósforo alcanzará el nivel requerido con la cantidad apropiada del compuesto de fósforo.

**[0037]** El subsiguiente aumento de la temperatura de calcinación entre 100° C y 200° C produce las estructuras porosas consistentes en nano-partículas compactas de anatasa, creadas mediante la fusión de los agregados planas circulares. Estas estructuras presentan una notable estabilidad térmica y siguen poseyendo un área superficial específica relativamente alta. El ácido fosfórico, o un fosfato soluble en agua, pueden utilizarse ventajosamente para el dopado de la pasta de hidrato de Titanio. El organigrama de fabricación se muestra en la figura 7.

**[0038]** Aun cuando la morfología de los agregados planas circulares, con la significativamente mayor accesibilidad de la superficie, resulta óptima para su utilización como catalizador, también puede utilizarse la estructura de las nano-partículas compactas de anatasa, creadas a partir de la estructura circular. Esto afecta especialmente a aquellas aplicaciones en las que el catalizador se encuentra expuesto a elevadas temperaturas a largo plazo, de hasta 850° C, y requiere la capacidad de soportar unas temperaturas a corto plazo de hasta 1000° C sin pérdidas significativas del área superficial específica.

**[0039]** El área superficial específica de los materiales con la morfología de agregados circulares planas suele estar por encima de 40 $\text{m}^2/\text{g}$ . Normalmente abarca de 50 a 120 $\text{m}^2/\text{g}$  (el área superficial específica está determinada por las isoterms de adsorción de nitrógeno a 77K y se denomina BET). La característica singular de esta morfología es la elevada área superficial específica, así como la buena accesibilidad de la superficie.

**[0040]** Los materiales con la estructura de partículas compactas creados a partir de los agregados circulares suelen tener un área superficial específica superior a 20 $\text{m}^2/\text{g}$ , y frecuentemente, ésta varía entre 25 y 35 $\text{m}^2/\text{g}$ . Estos materiales muestran un bajo contenido de azufre, lo que resulta conveniente para su funcionamiento como una estructura de catalizador. Desde el punto de vista de su utilización como estructura de catalizador, esta morfología tiene una superficie lo suficientemente grande y accesible (Figure 6). Normalmente, un cincuenta por ciento de la superficie de  $\text{TiO}_2$  se pierde en las conexiones entre las partículas sinterizadas, al contrario de lo que sucede con las estructuras planas circulares, en las que la superficie abierta (accesible) de  $\text{TiO}_2$  es decenas porcentuales mayor.

**[0041]** En la tercera fase de la fusión suele ser habitual una pérdida muy elevada de área superficial específica. Por lo general, ésta desciende por debajo de  $15\text{m}^2/\text{g}$ . Lo mismo sucede con el grado de partículas sinterizadas, en las que desciende la proporción entre la superficie abierta de  $\text{TiO}_2$  y la superficie utilizada por las conexiones sinterizadas entre las partículas (figura 3). El posterior tratamiento térmico por encima de este límite tiene como resultado la transformación de la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  que pasa de anatasa a rutilo.

**[0042]** La morfología abierta de estos productos resulta conveniente para la deposición sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  de las sustancias activas, como platino y metales del grupo del platino, níquel, cobalto, plata, cobre, oro y óxidos metálicos, a excepción de los óxidos de metales alcalinos. Por ejemplo, puede utilizarse una solución acuosa de iones de estas sustancias activas para la preparación de una suspensión con la estructura del catalizador de  $\text{TiO}_2$ , que se seca posteriormente, por ejemplo, en una secadora por atomización, para finalmente calcinarse. Gracias a la morfología abierta y a la accesibilidad de la superficie, una suspensión de una estructura de catalizador circular plana resulta conveniente para que se depositen las sustancias activas a través de una variedad de procedimientos, como la precipitación, complejización, deposición de vapor en la fase gaseosa o descomposición térmica en la superficie de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , y otros similares.

**[0043]** Los productos fabricados mediante los procedimientos descritos muestran una elevada actividad fotocatalítica. Pueden utilizarse ventajosamente, no sólo como una estructura de catalizador, sino también como un fotocatalizador.

**[0044]** Los productos intermedios que acaban de describirse pueden utilizarse directamente en forma de polvo suelto, pero también pueden procesarse hasta adquirir la forma deseada mediante micronización, prensado, granulado, triturado u otros procesos típicos de la fabricación de catalizadores.

#### Descripción de las figuras

##### **[0045]**

La figura 1 muestra de forma esquemática el proceso de formación de los agregados circulares planos de nano-anatasa  $\text{TiO}_2$  a partir del hidrato de titanio, un intervalo de su existencia y alteración de su morfología para convertirse en partículas compactas al elevarse la temperatura de calcinación. El diámetro de la marca circular es de 30 nm.

La figura 2 muestra microfotografías tomadas mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) a la misma escala: A) Nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  anatasa organizadas en agregados circulares planos, con un tamaño típico de entre 20 y 50 nm.

B) Las nano-partículas compactas de  $\text{TiO}_2$  anatasa creadas mediante calentamiento de los agregados planos circulares por encima de los  $800^\circ\text{C}$ . El tamaño típico de las partículas compactas creadas suele variar entre 20 y 50nm y está vagamente relacionado con el diámetro de los agregados planos originales con anterioridad a la fusión.

La figura 3 muestra una imagen tomada mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) de la nano-anatasa fundida dopada con fósforo tras su calcinación a una temperatura superior a  $900^\circ\text{C}$ .

La figura 4 muestra una imagen tomada mediante SEM en la que se muestra la estructura circular plana de la nano-anatasa preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

La figura 5 muestra una imagen tomada mediante SEM en la que se muestra la estructura circular plana de la nano-anatasa preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

La figura 6 muestra una imagen tomada mediante SEM en la que se muestra la estructura de las partículas compactas de nano-anatasa preparadas de acuerdo con el ejemplo 3.

La figura 7 muestra un organigrama del proceso de producción de la estructura circular plana de nano-anatasa y su posterior tratamiento para la obtención de productos específicos.

#### Ejemplos

**[0046]** Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, si bien de forma no exhaustiva.

##### Ejemplo 1.

**[0047]** Se hidrolizó una solución concentrada de oxisulfato de titanio,  $\text{TiOSO}_4$  mediante la adición de agua caliente, y haciendo pasar vapor de agua caliente a través de la solución. Se obtuvo hidrato de titanio con una composición aproximada de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  que se separó de la solución de ácido sulfúrico por sedimentación y filtrado. Se añadió ácido fosfórico, en una cantidad de un 1% correspondiente a un 1% en peso de  $\text{TiO}_2$  a la pasta filtrada de hidrato de titanio. La suspensión se mezcló adecuadamente y posteriormente se secó a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . El producto intermedio seco se calcinó adicionalmente a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  durante 10 horas. El producto así obtenido consistió en un polvo blanco suave con un área superficial específica (BET) de  $77\text{m}^2/\text{g}$ . El tamaño medio de partícula de 9 nm se determinó a partir de la difracción de roentgen (XRD), calculándose mediante la ecuación de Scherrer. El tamaño de partícula y la morfología plana de este producto pueden apreciarse en la figura 4. En la muestra se aprecia una elevada actividad foto-catalítica. Si se aplica una solución de  $\text{AgNO}_3$  al 1% en peso a la superficie de  $\text{TiO}_2$ , la plata se desarrolla rápidamente sobre la misma, mostrando una de las formas de aplicación de la sustancia activa para catálisis sobre la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Esta estructura es estable a temperaturas de hasta  $750^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 2.

5 [0048] Se añadió a la pasta de hidrato de titanio, creada por hidrólisis del  $\text{TiOSO}_4$ , una cantidad de ácido fosfórico al 0,5% correspondiente a un 0,5% en peso de fósforo en  $\text{TiO}_2$ . La suspensión se mezcló adecuadamente, tras lo cual se secó a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . El producto seco intermedio se calcinó adicionalmente a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  durante 10 horas. El producto obtenido es un polvo blanco suave con un área superficial específica (BET) de  $50\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño de partícula de  $22\text{nm}$ , determinado a partir de la difracción de roentgen y calculado mediante la ecuación de Scherrer. El producto consiste en nano-partículas relativamente grandes y posee la morfología circular, como se aprecia en la figura 5.

10 Ejemplo 3.

15 [0049] Se añadió a la pasta de hidrato de titanio un 0,1% de ácido fosfórico, correspondiente a un 0,1% en peso de fósforo en  $\text{TiO}_2$ . La suspensión se mezcló adecuadamente, tras lo cual se secó a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . El producto seco intermedio se calcinó adicionalmente a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 10 horas. El producto seco intermedio se calcinó adicionalmente a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  durante 10 horas. El producto obtenido es un polvo blanco suave con un área superficial específica (BET) de  $30\text{m}^2/\text{g}$ . El tamaño medio de partícula de  $30\text{nm}$  fue determinado a partir de la difracción de roentgen y calculado mediante la ecuación de Scherrer. El material creado muestra la morfología de las partículas compactas, como se aprecia shows en la figura 6. Con fines de comparación. Se calcinaron paralelamente materiales dopados con una cantidad de fósforo de entre un 1 y un 5% en peso. Siguen mostrando la morfología circular plana de los agregados, con un área superficial específica doble, en comparación con el material descrito anteriormente.

25 Utilización industrial

30 [0050] Las estructuras de catalizador que se describen en esta invención tienen un área significativamente mayor y más accesible, una elevada resistencia térmica y pureza de fase de la anatasa, y muestran una mayor facilidad para el procesamiento del polvo que el  $\text{TiO}_2$  sin dopar. Estas nano-estructuras constituyen un buen sustituto de los materiales que se utilizan actualmente en la industria como estructuras de catalizador. Por ello, podemos esperar una mejora de la eficiencia del proceso. Las nano-estructuras de catalizador a base de anatasa resultan adecuadas para aplicaciones que requieren una elevada resistencia térmica. La resistencia térmica de estas estructuras amplía de forma significativa la utilización del  $\text{TiO}_2$  en procesos de degradación de óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  procedentes de agregados diesel y gases de escape. También resulta conveniente utilizar para fotocatalisis la estructura creada mediante este procedimiento.

35

## REIVINDICACIONES

1. Una estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos realizados a temperaturas de hasta  $800^\circ\text{C}$ , presentada en forma de polvo consistente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina de anatasa, dopadas con fósforo, donde el contenido de fósforo oscila entre un 0,05 y un 5% en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$ , y las nano-partículas en su forma cristalina de anatasa se organizan en agregados planas circulares cuya área superficial específica oscila entre 40 y  $120\text{ m}^2/\text{g}$ , donde la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  consistente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  se obtiene mediante secado y calcinación del producto intermedio a una temperatura que oscila entre  $350$  y  $900^\circ\text{C}$  durante un intervalo de 1 a 24 horas, donde el producto intermedio se obtiene añadiendo a la pasta de hidrato de titanio obtenida mediante hidrólisis del oxisulfato de titanio un compuesto de fósforo correspondiente a un 0,05 a 5% en peso de fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$ .
2. La estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos realizados a temperaturas de hasta  $800^\circ\text{C}$  conforme a la reivindicación 1, consistente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante secado y calcinación del producto intermedio a una temperatura comprendida entre  $450^\circ$  y  $800^\circ\text{C}$  a lo largo de un intervalo comprendido entre 1 y 24 horas.
3. Una estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos realizados a temperaturas de hasta  $800^\circ\text{C}$ , presentada en forma de polvo consistente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina de anatasa, dopadas con fósforo, donde el contenido de fósforo oscila entre un 0,05 y un 5% en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$ , y las nano-partículas en su forma cristalina de anatasa presentan la morfología de partículas compactas de agregados con un área superficial específica variable entre 20 y  $40\text{ m}^2/\text{g}$ , donde la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  consistente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  se obtiene mediante secado y calcinación del producto intermedio a una temperatura que oscila en la gama de  $500^\circ$  a  $1000^\circ\text{C}$  durante un intervalo de entre 1 y 24 horas, donde el producto intermedio se obtiene añadiendo a la pasta de hidrato de titanio obtenida mediante hidrólisis del oxisulfato de titanio un compuesto de fósforo correspondiente a un 0,05 a 5% en peso de fósforo sobre la base del  $\text{TiO}_2$ .
4. La estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, consistente en nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina de anatasa, dopadas con una cantidad de fósforo de entre un 0,55 y un 5% en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$ .
5. La estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto fosforado se selecciona entre los integrantes del grupo que comprende el ácido fosfórico y los fosfatos hidrosolubles.
6. La estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que se aplican sustancias activas a la superficie de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$ .
7. La estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos según la reivindicación 6, en la que las sustancias activas se seleccionan entre los integrantes del grupo que comprende plata, cobre, oro, metales del grupo del platino, níquel, molibdeno y óxidos metálicos, a excepción de los óxidos de metales alcalinos.
8. Un procedimiento de fabricación de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende las siguientes etapas:  
Preparar una pasta de hidrato de titanio por hidrólisis de oxisulfato de titanio;  
Añadir un compuesto fosforado en una cantidad correspondiente a entre un 0.05 y un 5 % en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$  a fin de obtener un producto intermedio; y  
Secar y calcinar posteriormente el producto intermedio entre 1 y 24 horas, a una temperatura comprendida entre  $350^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  o entre  $450^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ .
9. Un procedimiento de fabricación de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  para los procedimientos catalíticos según la reivindicación 3, que comprende las siguientes etapas:  
Preparar una pasta de hidrato de titanio por hidrólisis de oxisulfato de titanio;  
Añadir un compuesto fosforado en una cantidad correspondiente a entre un 0.05 y un 5 % en peso sobre la base del  $\text{TiO}_2$  a fin de obtener un producto intermedio; y  
Secar y calcinar posteriormente el producto intermedio entre 1 y 24 horas, a una temperatura comprendida entre  $500^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ .
10. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que el compuesto fosforado se selecciona entre los integrantes del grupo formado por el ácido fosfórico y los fosfatos hidrosolubles.
11. El procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se aplican sustancias activas a la superficie de la estructura del catalizador de  $\text{TiO}_2$ .
12. El procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que un polvo de la estructura del catalizador de  $\text{TiO}_2$  obtenida, o la estructura del catalizador con las sustancias activas, se procesan adicionalmente a fin de que

adopten la forma requerida, mediante prensado, granulado, pelletización, laminado, micronizado o cualquier otra técnica de uso común.

5 13. Utilización de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6 para aplicaciones a largo plazo a temperaturas de hasta  $800^\circ\text{C}$ .

14. Utilización de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  según las reivindicaciones 3 o 6, exclusivamente para aplicaciones a corto plazo a temperaturas de hasta  $1000^\circ\text{C}$ .

10 15. Utilización según la reivindicación 13 o 14, para la descomposición mediante catálisis de los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  procedentes de agregados diésel y gases de escape.

15 16. Utilización de la estructura de catalizador de  $\text{TiO}_2$  según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para aplicaciones fotocatalíticas.

Figura 1

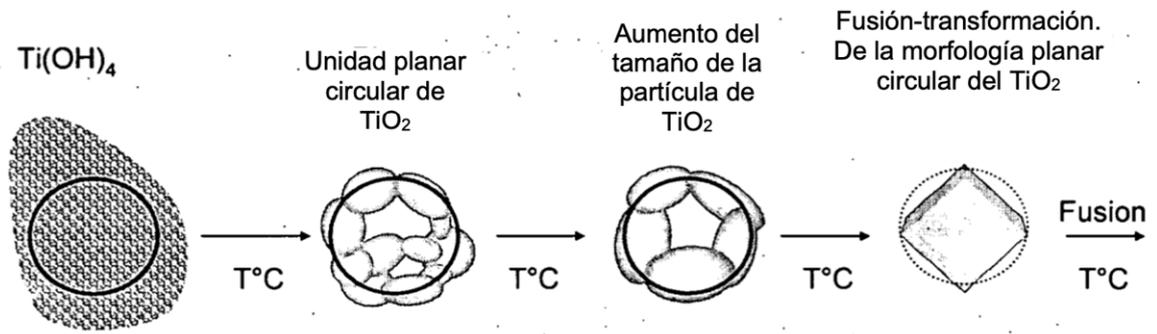


Figura 2A y 2B

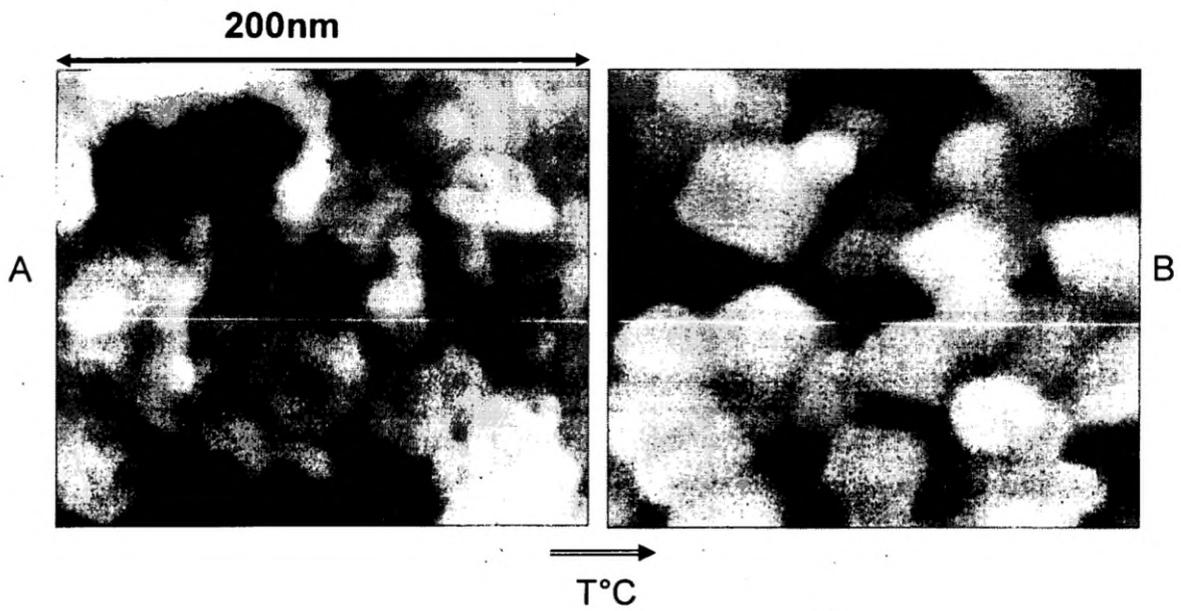


Figura 3

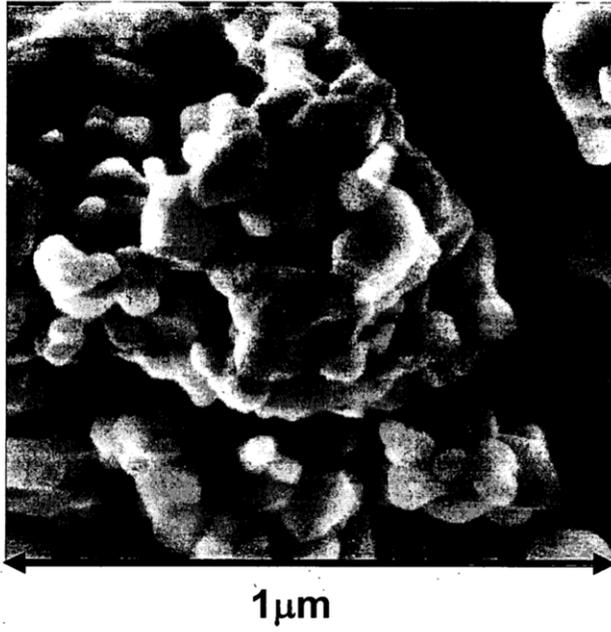
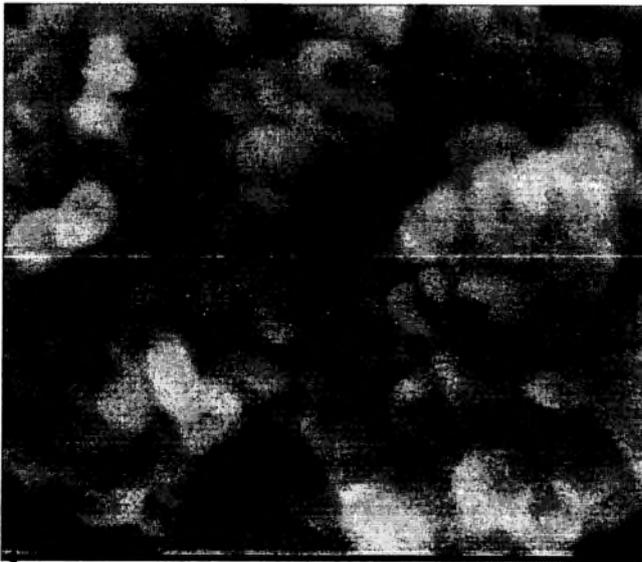


Figura 4



300nm

Figura 5



500nm

Figura 6

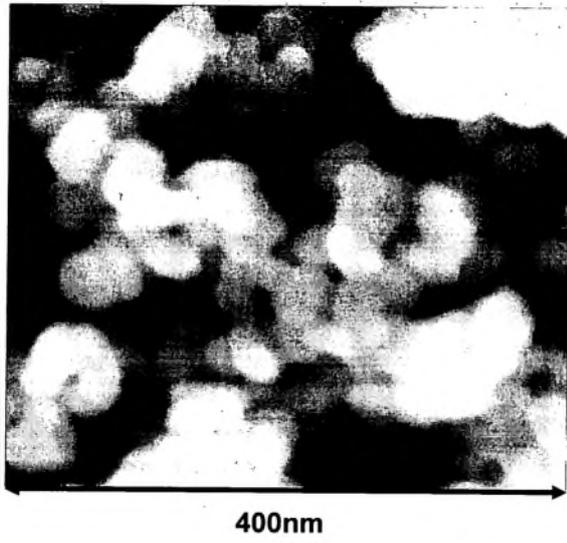
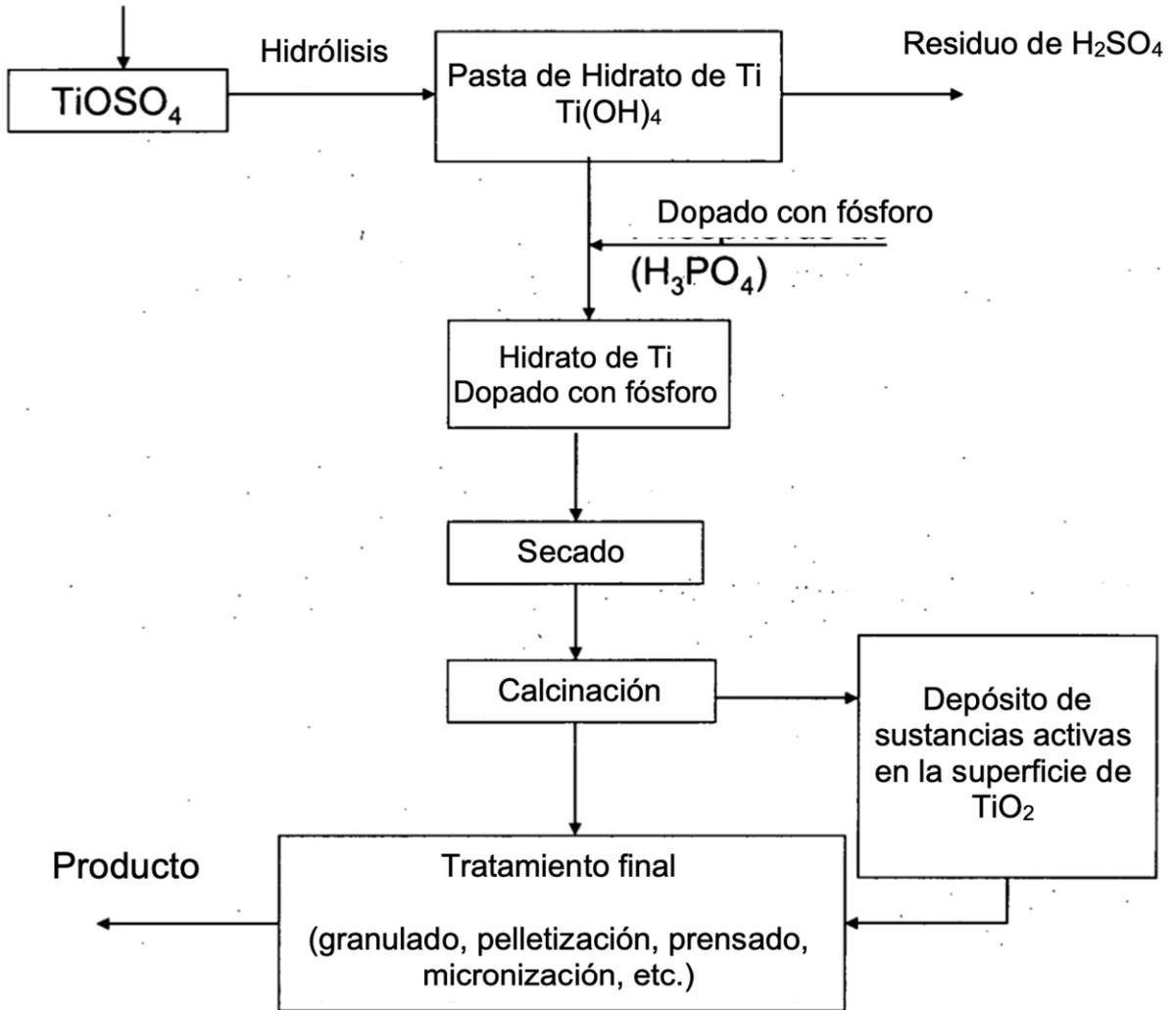


Figura 7



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patente citados en la descripción**

- EP 0782971 A1 [0006]
- US 20030181329 A, Tanaka Jun [0007]
- WO 2007024917 A2 [0009]

10