

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 876 050**

21 Número de solicitud: 202030409

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

08.05.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.11.2021

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

02.05.2022

Fecha de concesión:

20.05.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.05.2022

73 Titular/es:

OMELCHENKO, Elena (100.0%)

C/ Francoli, 6

08293 Collbato (Barcelona) ES

72 Inventor/es:

TORRECILLA RODRÍGUEZ, Luis Manuel

74 Agente/Representante:

MARQUÉS MORALES, Juan Fernando

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR PARA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR ELECTROCATÁLISIS HETEROGÉNEA REDUCTIVA NO SELECTIVA**

57 Resumen:

Este procedimiento consiste en depositar un revestimiento descontaminante de un semiconductor tal como TiO_2 sobre la superficie de un sustrato de carbón activo en forma de granos o en polvo los cuales actuarán mediante un mecanismo de óxido-reducción avanzada en procesos de descontaminación ambiental a través de un sistema de electrocatálisis heterogénea aplicando un potencial eléctrico de igual magnitud, o mayor, al de la energía BandGap, del semiconductor, en el caso de TiO_2 anatasa es de 3,2 eV, de manera que se eleva un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, dejando en su lugar huecos h^+ con una capacidad oxidativa suficiente, como para oxidar el H_2O y formar radicales OH.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 876 050 B2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un catalizador para descontaminación ambiental por electrocatálisis heterogénea reductiva no selectiva

CAMPO TÉCNICO

5 El objeto de la presente invención es un Procedimiento de preparación de un catalizador para la Descontaminación Atmosférica, Desinfección del medio Ambiente y Saneamiento del Ecosistema que sustituye los procesos de oxidación avanzada por fotocátalisis mediante la creación de un sistema más universal y compacto que se ha dado en denominar Electrocatálisis Heterogénea.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 A día de hoy se le presta una gran atención al tratamiento para la eliminación de los gases más preocupantes por su toxicidad en las ciudades, los NO_x, compuestos estos formados, principalmente por NO y NO₂. Merece la pena, sin embargo, manifestar un profundo pesar por la falta de técnicas efectivas de manipulación del gas que más agobia al planeta y que ya asoma como el principal causante de acontecimientos cataclísmicos, el CO₂.

15 Como hemos dado a entender, la combustión es la principal fuente antropogénica de NO_x. Durante la combustión, a altas temperaturas, el nitrógeno y el oxígeno, presentes en el aire y, por consiguiente, en la cámara de combustión de un motor, o en la cámara de un horno de gas, o en un alto horno, o en una turbina, por citar algunos ejemplos, después de ser absorbidos durante el tacto de admisión, pueden reaccionar entre sí. En el proceso se llega
20 a formar NO y después NO₂. Así, las cantidades relativas de NO y NO₂ dependen de las elevadas temperaturas que puedan darse durante la combustión, principalmente. También hay una dependencia directa de las cantidades relativas de N₂ y O₂ absorbidas durante la alimentación del motor.

25 De manera que la aplicación de métodos catalíticos que eliminen estos gases es de gran importancia para el control de las emisiones de NO_x.

En la actualidad existen dos métodos que se emplean en este campo: la descomposición catalítica directa de NO_x en base a cerámicas y zeolitas intercambiadas con metales de transición y el método de reducción selectiva.

30 El primero de estos métodos se realiza sin presencia de reactivo adicional y requiere de metales caros y muy escasos en la naturaleza, tales como Pt, Pd, Ru, Rh, por lo que la tecnología es especialmente cara. Requiere, además, altas temperaturas para su funcionamiento efectivo durante la catálisis, lo que obliga a acercar el contenedor catalítico

muy cerca de la salida de los gases de escape, inmediatamente después del colector de escape, que es donde los gases salen más calientes. Esto provoca el ataque directo de carbonilla y otros compuestos residuales, los cuales ensucian la superficie y se depositan en los conductos catalíticos, empobreciendo y disminuyendo la eficiencia del proceso. En este proceso, el catalizador sufre un auténtico envenenamiento, el cual puede llegar a alcanzar hasta su inhibición. Paralelamente a esto, la tecnología tiene bajo nivel de efectividad, pues la superficie en los conductos catalíticos no es lo suficientemente grande para que todas las moléculas de los gases de escape tengan contacto con esta a su paso y, a su vez, con el catalizador alojado en ella, lo que supone un alto nivel de permeabilidad y la consecuente disminución del rendimiento en la transformación de los NOx, al no tocar los gases esta superficie.

Otras tecnologías que se emplean han descrito el empleo de catalizadores basados en zeolitas intercambiadas con metales de transición, como una posibilidad para el control de las emisiones de óxidos de nitrógeno [M.Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Mizuno, Shokubai (Catalyst), 32 (1990), 430.]. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores en la reacción de descomposición se ve seriamente afectada por la presencia de O₂, SO₂ y vapor de agua [M. Iwamoto et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 943; M.Iwamoto in M. Misono et al. (editors), Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 54, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 121; M. Iwamoto, H. Hamada, Catal.Today, 10 (1991) 57.2, 3.

De hecho, los problemas reales existentes en las ciudades con los motores Diesel, producto de las emisiones, ha puesto en tela de juicio la efectividad de esta tecnología de procesamiento catalítico, provocando auténticos fraudes escandalosos, tales como la de los motores de Volkswagen trucados, en los años 2015-2016, los cuales emitían 40 veces más de los límites permitidos por normativa, establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (EPA). Este fraude costó a la empresa alemana sanciones por valor de 17 500 millones de USD en compensaciones a los propietarios de vehículos afectados y una multa de 4300 millones a pagar al Departamento de Justicia de los E.U.

La otra tecnología de postratamiento catalítico que se está usando, en la actualidad activamente, en los motores Diésel, es la de reducción selectiva. [F. P.Boer, L. L. Hegedus, T.R. Gouber, K.P. Zak, Chem. Tech. May 1990, 312; G. L. Baverle, S.C. Wu, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14 (1975) 268]. Esta tecnología prevé la utilización de urea, como pretratamiento químico de los gases de escape, antes de ser introducidos en el catalizador, que ya hemos referenciado. Este proceso facilita la generalización de la catálisis a toda la masa de los gases y aumenta hasta alrededor de un 90% la efectividad

del tratamiento de conversión por reducción a N_2 y O_2 , antes de ser expulsados a la atmósfera. Sin embargo, esta tecnología trae consigo los problemas de seguridad que conlleva el empleo de amoníaco [S. Matsuda, T. Kamo, A. Kato, F. Nakajima, T. Kumura, H. Kuroda, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21 (1982) 48].

- 5 Hagamos un análisis de los problemas que reporta el empleo de esta emergente tecnología, conocida, entre otras semejantes y por mencionar una representativa, una de vanguardia que se ha establecido en el mercado con el nombre comercial de "AdBlue".

La utilización de esta tecnología se resume en un nuevo sistema intermedio en el tratamiento por reducción catalítica de los gases de escape, lo cual representa un nuevo
10 mecanismo que requiere de un gasto adicional al ya encarecido tratamiento directo con el catalizador. Este tratamiento se resume en un premezclado de los gases de escape con urea. El mismo requiere de la introducción de todo un sistema de almacenamiento de un gran volumen de urea líquida, su bombeo por tuberías a un sistema de pulverización, la mezcla de los gases con el líquido pulverizado en una precámara, antes de entrar en el
15 catalizador y, solo después de todo esto, los gases son realmente neutralizados, ya a su paso por este. Como nos podemos imaginar, este tratamiento, que logra, según información no científicamente fundamentada, un 90% de efectividad, tiene toda una serie de inconvenientes; a saber, por citar algunos de ellos:

-Hay que adicionar, al ya voluminoso, costoso y engorroso mecanismo multifuncional de
20 un motor, un nuevo sistema en su funcionamiento, lo cual encarece el coste de este;

-El empleo de urea requiere de materiales especiales, ya que es un líquido altamente corrosivo. Esta corrosividad se ve aumentada por las altas temperaturas en que va a actuar, imprescindibles para el ulterior tratamiento en el catalizador. Dicha corrosividad, a su vez, afecta a los propios materiales catalizadores, al aumento de la cal en los conductos
25 (producto de la mezcla que se requiere de urea con un 65% de agua desmineralizada), con el consiguiente estrechamiento de conductos, canales de circulación y taponeado de los orificios de inyectores de pulverización;

-Restitución periódica del depósito de urea, que puede llegar a los 20 Ltrs, (una cantidad no insignificante), sin lo cual el motor no puede funcionar y se bloquea por la centralita de
30 mando centralizado del vehículo;

-Necesidad imperiosa de un monitoreo de la cantidad de urea a introducir antes de pasar por el catalizador, para impedir que parte de esa urea sea lanzada al exterior por el tubo de escape, sin haber sido antes neutralizada en el catalizador. Esta cuestión es de especial

importancia para no causar una contaminación adicional al, ya de por sí y sin esto, dañado ambiente atmosférico. Adicionalmente, debemos añadir, que un 100% de idoneidad en la mezcla e igual nivel de neutralización en el paso por el catalizador, es prácticamente imposible de obtener, como lo demuestran infinitos ejemplos en las actividades cotidianas, donde se intenta, generalmente, alcanzar la idoneidad. Por lo tanto, cierta cantidad de urea, mezclada con gases de escape sin tratar, pasará irremediablemente a la atmósfera y la contaminará;

-La mezcla con los gases de escape de la solución de agua con urea, almacenada a 20 grados centígrados, como temperatura media, enfría rápidamente los gases de escape, lo que va en detrimento de una catálisis efectiva que, como hemos señalado, necesita irremediablemente altas temperaturas para su perfecto funcionamiento. Este problema se acentúa en países con clima frío;

-No trata, por oxidación, la cual es requerida para su transformación a CO₂, gases tóxicos como el CO, por lo cual se mantiene sin solución el peligro de expulsión a la atmósfera de este gas, tanto o más peligroso que los NO_x tratados. Incluso, puede aparecer el peligro añadido de que gases, como el CO₂, producidos de una combustión completa normal y que no es tóxico, sean reducidos a CO y, entonces, se intensifique el problema de contaminación por CO, el cual, como hemos planteado, sí que es extremadamente tóxico. O sea, al ser un tratamiento selectivo impide la descontaminación de todos los contaminantes que se producen durante la combustión y añade el posible incremento de gases tóxicos, a partir de gases neutrales ya obtenidos de la combustión normal del motor. Aquí hay que agregar que tratar gases, como el CO₂ y CO es cuantitativamente mucho más difícil que los NO_x, ya que su porcentaje de composición en los gases de escape es muy superior, si lo comparamos con estos.

De manera que, resumiendo, tanto la catálisis directa, como la de reducción selectiva, no nos evade de costes extremadamente altos y los efectos nocivos a que nos someten los motores de combustión interna, tanto para los sistemas de funcionamiento del motor, como para el ecosistema y medio ambiente, que debemos sanear.

La patente ES2169935 T3 (16.07.2002), también referida como Patente Europea E99101847(4), también publicada como EP0935056 A2 (11.08.1999), EP0965056 A3 (12.01.2000), EP0935056 B1 (12.12.2001); Número de prioridad DE19981004429 (05.02.1998); solicitante: ADAM OPEL AG (DE) 65423 Russelsheim; inventores Von Brand, Heinz-Ewo (DE) se refiere a un sistema de precalentamiento rápido del catalizador de gases de escape de un motor de combustión interna.

En la referida patente, se hace notar la necesidad de calentar rápidamente el catalizador a la salida de los gases de escape de un motor de combustión interna para que el trabajo de neutralización de los componentes nocivos de los gases de escape no invada el ambiente exterior, durante el arranque del motor. Esta condición de trabajo de los catalizadores de motores a altas temperaturas para ser efectivos durante la neutralización de los componentes nocivos de los gases de escape se mantiene para la generalidad de los motores, durante todo el tiempo de funcionamiento. La necesidad citada es más pronunciada durante el arranque de un motor en frío, el cual se ha mantenido cierto tiempo sin trabajar y, producto del intercambio habitual de calor con el medio exterior, se ha enfriado.

Esta patente evidencia una de las deficiencias señaladas, más que inconveniente, en las características de los catalizadores que a día de hoy se comercializan, ya que no pueden garantizar una eficiencia óptima en la catálisis durante todo el tiempo en que el motor está enviando gases contaminantes a la atmósfera en condiciones de bajas temperaturas y después de estancias, relativamente prolongadas, de paradas.

La firma Urjusa (Almería), a través de dos patentes, utiliza minerales naturales para dotar a los hidrocarburos, por contacto físico, de una cantidad importante de O₂ para facilitar la combustión completa y que estos se quemen, durante la combustión, hasta niveles del 95% de su volumen (y no solo del 75-85%, que es lo habitual). En este caso, la combustión más completa garantiza una disminución de los niveles de expulsión de CO a la atmósfera, lo que es un objetivo a conseguir.

La patente en cuestión, aunque no deja de tener un noble objetivo, encarece el coste del carburante y no puede resolver el sustancial y principal problema de eliminación de los NOx en los gases de escape.

En igual sentido, ingenieros peruanos, a través de un dispositivo denominado EcoEvol®, han creado un catalizador que sumergen en el depósito de combustible y optimizan la combustión completa en motores, bajando los niveles de expulsión a la atmósfera de CO. El rendimiento aumenta en un 30%, según han dado a conocer.

La empresa "03 PROTÉGELLO S.L." (Jaén) ha presentado un catalizador para mejorar la eficiencia energética de los motores, el cual se introduce en el tubo de alimentación del hidrocarburo.

Estas patentes, tampoco eliminan el problema agobiante de los gases tóxicos de NOx emitidos por los motores a la atmósfera.

En una publicación de R+D CSIC 11 julio de 2017 se publica la siguiente reseña:

“Científicos del Instituto Eduardo Torroja del CSIC han desarrollado un fotocatalizador para eliminar los contaminantes en el tubo de escape del coche. La fotocatálisis, mediante un catalizador se desencadena con la luz, permite eliminar compuestos por oxidación o reducción. En este caso, el dispositivo desarrollado por el CSIC elimina por oxidación el óxido de nitrógeno, los compuestos orgánicos volátiles y otras partículas que contienen carbono y que están generadas por la combustión”.

“El dispositivo está formado por un material (el fotocatalizador) que se pone en el interior del tubo de escape, dispuesto de tal forma que ocupe la máxima superficie al paso de los gases, y una lámpara (que desencadena la reacción química), cuya longitud de onda está ajustada para conseguir el máximo rendimiento”.

“En pruebas desarrolladas en laboratorio, se ha conseguido reducir la concentración de óxido de nitrógeno hasta cien veces (pasando de entre 4000 y 6000 partes por billón a 40 y 60), llegando a niveles inferiores a los requeridos por las normativas ambientales. Los investigadores todavía están perfeccionando el sistema para garantizar la estabilidad del fotocatalizador”.

“El cristal que cubre la lámpara tiene propiedades autolimpiantes para evitar que la suciedad del humo disminuya la eficacia. Además, el dispositivo incorpora la posibilidad de limpiar y eliminar los productos depositados sobre los centros activos del fotocatalizador, que podrían dañarlo. El proceso de fotocatálisis se inicia al arrancar el motor del vehículo y se detiene al quitar el contacto. Respecto a otros dispositivos catalíticos similares y basados en productos químicos, como la urea, este dispositivo tiene la ventaja adicional de no generar en sí mismo más CO₂. Tampoco necesita reposición de productos químicos.”

Nuestra experiencia con un fotocatalizador semejante, a base de TiO₂, que es el más estable y duradero en este tipo de función, está muy limitado por la superficie de trabajo del catalizador y se ha demostrado que los rendimientos son muy pobres dentro del espacio limitado de un tubo de escape. Además, la iluminación con luz en el rango Ultravioleta, con longitudes de onda menores de 400 nm, no llegaría a todo el catalizador, si, en un supuesto caso, se consiguiese utilizar un catalizador con superficie aumentada mediante algún sustrato muy poroso con el catalizador bañando toda esa gran superficie que abarcan los poros. Estos materiales podrían ser, por ejemplo, las mencionadas zeolitas, carbón activo, cerámicas fritadas rugosas, hormigón celular o metales esponjosos. O sea, que la fotocatálisis heterogénea en este tipo de dispositivo está dificultada por el limitado volumen que ofrece un tubo de escape.

En resumen, las tecnologías empleadas en la actualidad para la eliminación dinámica de NOx tienen sustanciales limitaciones y, o son ineficientes, o traen consigo, a su vez, la producción de contaminantes y sustancias corrosivas que agudizan aún más el problema de tratamiento de los gases de escape.

5

OBJETO DE LA INVENCION

10 Todo esto y la emergencia que existe con la solución del problema global de contaminación ambiental y el cambio climático, requiere de una tecnología que, verdaderamente, resuelva todos estos males de golpe, que no nos agudice la situación con remedios parciales que puedan causar y ahondar otros y que, a la vez, sea una tecnología asequible, barata y duradera. Para deshacernos de todos estos problemas durante la descontaminación de los gases de escape de los motores y, en general, de toda fuente emisora de NOx e incluso de CO₂, así como otros gases tóxicos producidos durante la combustión, entre los cuales podemos señalar el CO, S₂O, gases de hidrocarburos no combustionados y otros, se propone la tecnología que presentamos en la actual patente de invención.

15 La presente patente trata sobre un novedoso procedimiento para la descontaminación atmosférica, desinfección del medio ambiente y saneamiento del ecosistema que sustituye a los clásicos procesos de oxidación avanzada mediante fotocátalisis heterogénea por una tecnología nueva que podemos denominar electrocátalisis heterogénea, la cual posee innumerables ventajas frente a la anterior. Dicha tecnología encuentra innumerables
20 aplicaciones en el saneamiento atmosférico, al eliminar gases nocivos producidos durante la combustión de combustibles fósiles, tales como NO, NO₂, (conocidos como NOx), CO, hidrocarburos no quemados, compuestos orgánicos volátiles (VOCS). Estos gases pueden eliminarse en forma dinámica, directamente durante el proceso de escape del motor, lo que significa un verdadero avance tecnológico, ya que estos gases nocivos no tendrán
25 contacto, antes de ser descontaminados y purificados, con el medio ambiente exterior o, incluso, pueden ser tratados ya estáticamente mediante recolección en túneles por donde circula el medio automotriz, aparcamientos donde están estacionados, etc. En el caso de descontaminación industrial, prevé la posibilidad de tratamiento en chimeneas o reservorios especiales, destinados al proceso de descontaminación, antes del vertido a la
30 atmósfera. En los hogares y edificaciones donde se producen estos gases, pueden tener similar tratamiento que en el caso de tratamiento industrial.

La tecnología es capaz de eliminar el CO₂ y devolver a la atmósfera O₂ puro, lo que significa una rotunda victoria en la lucha en la que se encuentra enfrascado el planeta contra el cambio climático y el efecto invernadero. Esto es de una importancia extrema y vital en

estos momentos en que no hay tarea más importante para el ser humano que salvar al planeta de una catástrofe climática de proporciones bíblicas y de la amenaza de extinción de todo ecosistema. Es, además, una oportunidad para seguir utilizando los recursos energéticos habituales, el petróleo, gas natural, el carbón, los biocombustibles, etc. de forma inocua, sin dañar la atmósfera y el medio ambiente, por el tiempo necesario, hasta que el hombre logre descubrir y desarrollar una tecnología limpia, segura y duradera para su abastecimiento energético y que no suponga una amenaza para La Tierra.

Dado el carácter no selectivo que manifiesta la actividad descontaminante y purificadora de nuestra tecnología, eliminando sin distinción todo tipo de contaminante orgánico, sea este de la composición que sea, encuentra amplia utilidad en la eliminación de virus y bacterias, lo que se ha certificado por laboratorios e instituciones homologadas de prestigio internacional, tales como la Cátedra de Sostenibilidad de la UNESCO, adjunta a la Universidad Politécnica de Catalunya y los Laboratorios del CRESCA de esta Universidad. En sus conclusiones, se destaca la intensa y acusada actividad biosida de nuestros compuestos y recubrimientos.

Es también importante destacar que la tecnología encuentra empleo destacado en el tratamiento líquido, por lo cual puede emplearse y de hecho se destinará en una de sus vertientes, al tratamiento de aguas residuales, purificación de purines, potabilización de aguas albañales, así como tratamiento de aguas y desechos industriales.

Los procesos físico-químicos que tienen lugar durante la combustión de la mayoría de los combustibles fósiles que utiliza el ser humano, tanto para la obtención de energía directa para el movimiento (transporte automotor), así como en la obtención de electricidad, como vector energético y otras formas de obtención de calor para el desarrollo de sus diversas actividades, liberan a la atmósfera gases residuales, químicamente activos, los cuales pueden ser total o parcialmente tóxicos y nocivos para su salud. Tal es el ejemplo de gases como el SO_2 , CO , NO , NO_2 (generalizados en el término NO_x) o micropartículas que se alojan en los pulmones y hasta en los alveolos pulmonares, tales como las $\text{PM}_{2,5}$, especialmente peligrosas, pues son procesadas durante la función respiratoria de intercambio de oxígeno y CO_2 por la sangre, afectando dañinamente esta función. Pueden contener, igualmente, parte de hidrocarburos no combustionados o compuestos orgánicos volátiles (VOCs), igualmente peligrosos para la salud. Parte de estos gases pueden ser no tóxicos, pero sí muy perjudiciales para el equilibrio del ecosistema planetario, como es el caso del CO_2 , responsable del calentamiento global y, por ende, protagonista principal del actual cambio climático. O sea, los motores de combustión interna que se utilizan en el transporte y centrales de generación eléctrica, así como multitud de fuentes de energía y

calor que utiliza el hombre en su quehacer diario y que se fundamentan en la quema de combustibles fósiles, sean estos petróleo y sus derivados, gas natural, carbón, madera, etc. son auténticos depredadores en el balance ecológico del funcionamiento del planeta y los seres vivos. Ellos constituyen la mayor fuente de vertido a la atmósfera de CO₂, principal agente del calentamiento global, así como de gases peligrosos de NO y NO₂, como hemos señalado. Estos últimos invaden de polución las ciudades y son responsables del smog químico y la lluvia ácida.

Merecen mención especial, pues, estos NO_x y deben ser el principal objetivo para la actividad científica en descontaminación atmosférica, por provocar más de 6,5 millones de muertes prematuras en todo el mundo, siendo especialmente agresivos para las personas que padecen de enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

En nuestra patente de invención se aborda, pues, una solución eficaz a estos problemas agobiantes de polución, contaminación atmosférica y cambio climático con una tecnología nunca antes experimentada dentro de la multitud de técnicas que se han puesto a prueba para zanjar una problemática que estrangula a la sociedad y hace sucumbir nuestra Naturaleza.

Como hemos señalado, los gases pueden eliminarse en forma dinámica, en el tracto tubular del escape de los motores hacia la atmósfera o en forma estática en un depósito o reservorio de tratamiento adicional, al cual se hacen llegar por recolección y bombeo.

El principal sector que produce una mayor cantidad de NO_x es el transporte, el cual tiene una tendencia al crecimiento constante. Tras este, la principal fuente de emisión son las centrales eléctricas térmicas, los gases expulsados por turbinas, las refinerías, la industria química relacionada con la producción de amoníaco o ácido nítrico y las emisiones que provienen de otras fuentes, tales como los incendios forestales, la cremación en general, la quema de basura, de madera, etc.

Los principales efectos sobre la salud humana de dichos compuestos son una acción corrosiva sobre la piel y tracto respiratorio, provocando enrojecimiento y quemaduras cutáneas graves. La inhalación en elevadas concentraciones y durante cortos períodos de tiempo, puede originar edema pulmonar, cuyos efectos no se observan hasta pasadas unas horas, agravándose con el esfuerzo físico. Una exposición prolongada puede afectar al sistema inmune y al pulmón, dando lugar a una menor resistencia frente a infecciones y causar daños irreversibles en el tejido pulmonar.

Con respecto a los impactos sobre el medio ambiente, se trata de una sustancia que tiene

una gran trascendencia en la formación del smog fotoquímico, ya que, al combinarse con otros contaminantes atmosféricos influye en las reacciones de formación de ozono en la superficie de la Tierra.

5 Finalmente, el NO_2 se forma a partir de la oxidación del óxido nítrico (NO), y tiene una vida relativamente corta en la atmósfera ya que se oxida rápidamente a nitratos (NO_3^-) o a ácido nítrico (HNO_3), en condiciones adecuadas, ocasionando el fenómeno de lluvia ácida, causante de grandes destrozos en los bosques y la acidificación de aguas superficiales.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 La nueva tecnología consiste en un revestimiento descontaminante, desinfectante y biosida nanométrico de TiO_2 , el cual se deposita sobre la superficie de un sustrato de Carbón Activo, con la alta densidad de superficie y porosidad que le caracteriza, en forma, este Carbón Activo, de granos o en polvo. El sustrato que puede ser metálico, rugoso o de acabado liso, preferiblemente rugoso, de cualquier rugosidad que se enmarque en las rugosidades establecidas entre R_a 0,02 y 50 micras, pero preferiblemente rugosidades
15 entre R_a 1,6 a 50 micras, en forma de partículas o en polvo o, incluso, en forma de cuerpos mayores, aunque preferiblemente en las dos formas anteriores; se aporta o deposita un recubrimiento de un semiconductor fotoactivo de TiO_2 .

Preferiblemente, el sustrato que se utiliza será de Carbón Activo (en lo adelante CA) granulado, con la gran superficie que le caracteriza, la cual puede estar entre 300 m^2 ,
20 incluso menos, hasta 3000 m^2 el gramo, incluso hasta más.

El TiO_2 es un semiconductor fotosensible de banda ancha. Para elevar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, necesita este semiconductor recurrir al efecto fotoeléctrico mediante la incidencia de un fotón energético, con longitud de onda desde 400 nm y menos. Este tipo de radiación está, pues, en el rango ultravioleta del espectro de luz.
25 Al incidir el fotón, un electrón es promovido a la capa de conducción, como hemos señalado y, una vez aquí, puede moverse libremente por la banda. En el lugar que ocupaba ese electrón, en la banda de valencia, queda entonces un hueco con carga positiva (h^+) con un fuerte carácter oxidativo, capaz este de robar un electrón a cualquier elemento que incida en él y oxidarlo. Este es el mecanismo clásico de la fotocatalisis heterogénea que
30 se utiliza ampliamente en las reacciones de oxidación avanzada, muy extendidas hoy día, por ser estas muy efectivas, baratas y estables en el tiempo. Su mayor utilidad se le da en procesos de descontaminación líquida y gaseosa, así como en procesos desinfectantes, bactericidas y viricidas. Para la activación se utiliza ampliamente la radiación solar.

Sin embargo, unido al requisito fundamental de poseer una gran superficie, un requerimiento muy estricto reservado al fotocatalizador, que en algunos casos es imposible de cumplir, es la exposición directa de esa gran superficie a la luz. Sin esta exposición, el fenómeno no tiene lugar.

- 5 En nuestro novedoso dispositivo hemos resuelto, de forma muy efectiva, al menos tres de los problemas más agudos que se le exigen al catalizador y que, a continuación, pasamos a describir. Estos son los siguientes:

10 1º. Con el CA y, preferentemente, aunque no la única, la forma de TiO_2 en su estado de anatasa (que es la forma esponjosa de mayor magnitud superficial de este excelente catalizador), la cual se asegura con una tecnología de deposición especial y un tratamiento térmico específico posterior, hemos asegurado una inmensa superficie activa para la catálisis y los procesos de oxidorreducción avanzada que nos proponemos desarrollar;

15 2º. A través de un proceso de deposición física en estado de vapor por arco eléctrico de baja presión, hemos asegurado el requerimiento de un fuerte anclaje del semiconductor sobre una superficie atómicamente libre del CA, siendo este último señalamiento de limpieza superficial de crucial importancia para asegurar, en el límite de fases, el correcto mecanismo de transferencia e intercambio de cargas. La unión del semiconductor TiO_2 con el Carbón Activo forman una barrera de potencial rectificadora que favorece el transporte de electrones desde el semiconductor al elemento con carácter metálico, fenómeno que
20 automáticamente se establece con solo poner a estos elementos en contacto. Entonces, el flujo de electrones desde el TiO_2 hacia el conductor se produce intrínsecamente, durante la igualación de los niveles energéticos de Fermi en la interface, producto de la diferencia en los valores del trabajo de salida entre los dos elementos. Este hecho permite una predisposición al mecanismo reductor si se establece el recubrimiento del semiconductor
25 parcialmente sobre la superficie de substrato granulado, cuestión que hemos logrado en el sistema que hemos inventado. El hecho en sí de tener nuestra tecnología un carácter reductor es muy ventajoso si se quiere reconvertir y devolver los componentes de los contaminantes que serían expulsados al medio exterior a sus estados iniciales, antes de su formación, impidiendo la formación de compuestos nuevos, los cuales, a su vez, podrían
30 afectar al entorno. Al mismo tiempo, el mecanismo de flujo contrario es inhibido, lo que refuerza al metal en su función reductora e impide la recombinación de los huecos h^+ y electrones en la interfaz, cuando se establece el potencial eléctrico.

3º. Hemos sustituido la radiación lumínica y el efecto fotoeléctrico, como método clásico más difundido en la fotocatálisis, por la aplicación de un potencial eléctrico que es el que

promueve el paso del electrón desde la banda de valencia a la de conducción. La magnitud de potencial empleado, como mínimo, ha sido el correspondiente en energía a la del fotón de luz de rango ultravioleta señalado. Con esta novedosa solución, hemos extendido la activación de toda la inmensa superficie referida en el requisito primero a un espacio de volumen reducido, gracias a que, literalmente, hemos convertido todo un volumen en superficie. Ahora, con esta solución, no hay que irradiar el fotocatalizador, ni hacer llegar luz a toda su superficie, cuestión que, en algunos casos, es prácticamente imposible. Sin embargo, los electrones y el potencial eléctrico sí que pueden llegar a todos los rincones y superficie del catalizador, por más que esta sea enrevesada, microrugosa o profusa. Los gases nocivos o líquidos que se pueden tratar con esta inventiva prácticamente entrarán en contacto con el catalizador en toda su magnitud, el 100%, y no quedarán moléculas que se puedan escapar sin haber sido tratadas y transformadas en elementos inocuos y compatibles con el medio ambiente.

Esta capa de TiO_2 , junto con el sustrato, que en este caso tiene carácter metálico, actuarán mediante un mecanismo de óxido reducción avanzada en procesos de descontaminación ambiental a través de un novedoso sistema de electrocatálisis heterogénea, el cual elude las exigencias de radiación luminosa de alta energía (luz Ultravioleta A,B o C u otras aún más energéticas) que se le imponen al TiO_2 y otros semiconductores de banda ancha, para que les sea posible actuar eficientemente durante diversos procesos de descontaminación, a través de los conocidos mecanismos de oxidación por fotocátalisis heterogénea. Pero, sobre todo, esta tecnología elude la necesidad de que toda la superficie del semiconductor esté obligatoriamente expuesta a la luz, cuestión que en infinidad de ocasiones limita sustancialmente y hasta imposibilita, en muchos casos, el uso del efectivo tratamiento fotocatalítico en volúmenes de actuación reducidos y estructuras enrevesadas.

En esta invención, la aplicación de un potencial eléctrico de igual magnitud, o mayor, al de la energía de brecha de la banda prohibida, o BandGap, del semiconductor, que, en el caso de TiO_2 anatasa es de 3,2 eV, es suficiente para elevar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, dejando en su lugar huecos h^+ con una capacidad oxidativa suficiente, como para oxidar el H_2O y formar radicales $\text{OH}\cdot$, extremadamente oxidantes, que destruirán a los contaminantes, o actuar, directamente los h^+ , contra los mismos, en diferentes tipos de reacciones de óxido reducción.

O sea, la novedad de la nueva tecnología se basa en sustituir el mecanismo fotoeléctrico, universalmente usado en la fotocátalisis, el cual se fundamenta en la entrega de energía de cuantos de luz a un material, en este caso un semiconductor, para que este realice la función catalítica; por uno eléctrico, más eficiente, versátil y universal en su utilización. El

mecanismo fotocatalítico, por lo tanto, posee serias limitaciones y exigencias difíciles de cumplir. Sin embargo, el eléctrico que se propone, a través de la sustitución de la radiación por la aplicación de un potencial eléctrico al semiconductor, es de una eficiencia cuantitativa aumentada, fácil de implementar, más simple, barato, eficaz y no requiere de la obligatoria exposición del foto catalizador a la luz.

La unión del semiconductor TiO_2 con el Carbón Activo forman una barrera de potencial rectificadora que favorece el transporte de electrones desde el semiconductor al elemento con carácter metálico, fenómeno que automáticamente se establece con solo poner a estos elementos en contacto. Entonces, el flujo de electrones desde el TiO_2 hacia el conductor se produce intrínsecamente, durante la igualación de los niveles de Fermi en la interface, producto de la diferencia en los valores del trabajo de salida entre los dos elementos. Este hecho permite una predisposición al mecanismo reductor en el sistema que hemos inventado, lo que es muy ventajoso si se quiere reconvertir y devolver los contaminantes que serían expulsados al medio exterior a sus estados iniciales, antes de su formación, impidiendo la formación de compuestos nuevos, los cuales, a su vez, podrían afectar al entorno. Al mismo tiempo, el mecanismo de flujo contrario es inhibido, lo que refuerza al metal en su función reductora e impide la recombinación de los huecos h^+ y electrones en la interface, cuando se establece el potencial eléctrico.

Un aspecto importante a agregar es que el mecanismo de barrera puede, incluso, disminuir la brecha de bandgap intrínseco del semiconductor por debajo de 3,2 eV, lo que refuerza el mecanismo descrito y disminuye la energía necesaria para que se establezca el fenómeno, sin detrimento de su funcionalidad. Siempre que tratemos diferentes semiconductores a emplear, distintos al de referencia por excelencia, el TiO_2 , el potencial a establecer será ajustado al valor específico del bandgap para el o los semiconductores en concreto, o por encima de este, lo que no es difícil de lograr modificando el valor de voltaje de la fuente.

Hay otro aspecto muy importante en la nueva invención y es la siguiente: a un catalizador se le exige mucha superficie para una actuación eficiente. Se puede decir que mientras más superficie pueda disponer un catalizador, más centros activos habrá y mayor cantidad de moléculas se podrá catalizar en un mismo tiempo. Pues bien, al recubrir sobre carbón activo, el TiO_2 tendrá una gran superficie para actuar y esta superficie se ubicará en un volumen relativamente reducido, como el sustrato en cuestión, la cual puede llegar a 3000 m^2/gr . lo que equivale a una superficie específica colosal. O sea, se podría decir, literalmente, que hemos extendido toda una superficie posible a un volumen, con el método empleado. Incluso hay más: al sinterizar el TiO_2 en su forma anatasa, que es la que

escogemos para nuestra tecnología, la superficie del TiO_2 también crece, a su vez, hasta un estado esponjoso que puede llegar a aumentar hasta 1000 veces su valor inicial. De aquí que el aumento del área superficial tenga un efecto multiplicador en nuestra tecnología, lo que se evidencia en los resultados tan efectivos que demuestra durante su actuación

Así, hemos de acentuar un cambio de tecnología que pasa a ser de fotocátalisis heterogénea a electrocátalisis heterogénea.

El semiconductor electrocatalítico de TiO_2 puede depositarse por algún tipo de deposición química o física de las que se conocen en la técnica, tales como galvanica, CVD (Chemical Vapour Deposition), Sol Gel, Spin Coating, Epitaxia de Haces Moleculares, Epitaxia de Haces Atómicos o PVD (Physical Vapour Deposition). De esta última, a su vez, por cualquiera de los métodos que se emplean, tales como el Térmico, Sputtering, Magnetron-Sputtering o Multi Arco; preferiblemente por este último método señalado: el Multi Arco.

Alternativamente se emplea TiO_2 en su forma amorfa o rutilo, en lugar de TiO_2 anatasa o una combinación de ambas, obtenida esta mediante procesos específicos de sinterización y tratamientos térmicos.

Sobre el sustrato se puede añadir un recubrimiento de una capa de algún otro semiconductor fotocatalítico, preferiblemente entre los que señalamos a continuación: CdS , SrTiO_3 , ZnO , Nb_2O_5 , MoS , Fe_2O_3 , WO_3 o SnO_3 . Nosotros hemos optado, de forma preferencial, aunque no limitativa por un recubrimiento de TiO_2 . El anclaje al sustrato de esta capa fotocatalítica debe ser fuerte, como hemos señalado y debe asegurar una determinada transmisión de cargas, sin posibilidades de polarizaciones o resistencias parásitas que dificulten o modifiquen las condiciones de barrera potencial rectificadora o Shottkii, exigidas y acompañadas de valores estrictamente determinados, lo que asegurará el correcto funcionamiento del dispositivo descontaminador. Para este fin, es estrictamente necesaria una limpieza atómica, la cual asegure la total libertad de las valencias expuestas en la capa superficial del sustrato y su disponibilidad para recibir la capa huésped, la del semiconductor. Esta exigencia sólo se puede garantizar mediante un bombardeo iónico masivo, el cual es exclusivo de nuestra tecnología, con calentamiento paralelo a través de un sobrepotencial aplicado al sustrato que asegure una aceleración de espurreo en la capa de Debáev o mediante un acelerador de átomos neutros, el cual también usamos en el proceso. Una variante de limpieza atómica puede ser, también, mediante plasma de iones pesados de Argón, producido desde una fuente de iones, también presente en nuestro know how.

El sustrato de CA empleado puede tener una superficie que va desde los 300 a 3000 m²/gr. Preferiblemente se usará un CA de 800 a 3000 m²/gr, en dependencia de su porosidad. La porosidad puede ser microporosa (menos de 2 nm), mesoporosa (de 2 a 50 nm) y macroporosa (más de 50nm). Preferentemente se usaría la mesoporosa y la macroporosa, sin descartar el microporosa, en designaciones específicas, como puede ser para tratamientos clínicos biosidas. Sobre estas partículas, en forma granulométrica o en polvo, de dimensiones de partícula desde 1 a 10 mm para el carbón particulado y menor de 1 mm para el de polvo, se efectúa la deposición parcial de un recubrimiento de TiO₂ catalítico que será el que actuará, junto con el sustrato, en las reacciones de óxido-reducción avanzadas.

El CA es conductor y es el sustrato empleado por excelencia en nuestra nueva tecnología. Sin embargo, también prevemos usar, en sustitución de este y cuando las circunstancias lo recomienden, otras bases para el recubrimiento, como pueden ser materiales porosos y esponjosos, tales como granos o polvo de un material de una alta superficie y poroso, como bien puede ser hormigón celular, sílice porosa, zeolitas u otro análogo.

En el caso de que el material base no sea conductor, se prevé efectuar una deposición de un metal, previa al recubrimiento del semiconductor catalítico. En tal ejecución la capa metálica abarcaría toda la superficie del sustrato.

En este caso, se efectuará la deposición de una capa conductora de un metal antes de recubrir, a su vez sobre este, el semiconductor electrocatalítico.

La deposición del semiconductor catalítico puede efectuarse, igualmente, sobre algún metal, en concreto, un revestimiento descontaminante, donde el carbón está presente en forma de nanotubos que se han hecho crecer sobre un sustrato metálico que, para aumentar la superficie catalizadora, se haya elaborado hasta la forma de granos o polvo. Encima de este elemento, ya carbonatado, se depositará análogamente el TiO₂.

El revestimiento descontaminante puede trabajarse tecnológicamente para que el semiconductor de TiO₂ presente vacantes aumentadas de O₂ para mejorar su carácter de semiconductor tipo n, muy aconsejable en esta tecnología. Así se mejora el traspaso de electrones del orbital 2p del O₂ a los orbitales 3d del TiO₂, con remoción del O₂.

Con semejante objetivo de acentuar el carácter dador de electrones por el TiO₂ y aumentar la eficiencia del mecanismo del semiconductor tipo n, en nuestra tecnología se prevé el dopaje del mismo con cualquier metal de transición, entre los cuales podemos señalar, a modo de ejemplo y sin carácter limitativo, el Cu, Mo, V, Ni, W, Fe, Al o con metales nobles,

tales como Ag, Au, Pt, Ru, Rh, Pd. Incluso prevemos un revestimiento descontaminante, donde el semiconductor ha sido dopado con N₂ o algún otro no metal, como el B o S, para mejorar su respuesta electrocatalítica.

5 En esta misma dirección se prevé un revestimiento descontaminante donde el semiconductor ha sido dopado con tierras raras Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy o Eu para el mejoramiento de su respuesta electrocatalítica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador para descontaminación ambiental por electrocatálisis heterogénea reductiva no selectiva donde interviene un semiconductor de un óxido de metales de transición, preferiblemente TiO_2 , y un sustrato de metal caracterizado porque consiste en la deposición parcial de un revestimiento nanométrico de TiO_2 sobre una cara de la superficie de un sustrato tal como Carbón Activo en forma de granos o en polvo, con una rugosidad establecida entre R_a 0,02 y 50 micras y una superficie que va desde los 300 a 3000 $\text{M}^2/\text{gr.}$ mediante un proceso de deposición física en estado de vapor por arco eléctrico de baja presión.
2. Procedimiento según reivindicación primera caracterizado porque el revestimiento empleado es TiO_2 anatasa.
3. Procedimiento según reivindicación primera caracterizado porque el revestimiento empleado es TiO_2 en su forma amorfa o rutilo o una combinación de ambas.
4. Procedimiento según reivindicación primera caracterizado porque el sustrato empleado es un material de una alta superficie y poroso, como bien puede ser hormigón celular, sílice porosa, zeolitas u otro análogo para lo cual se efectúa la deposición de una capa conductora de un metal intermediaria entre la capa de TiO_2 y el sustrato.
5. Procedimiento según reivindicación primera caracterizado porque el carbón está presente en forma de nanotubos sobre un sustrato metálico que se haya elaborado hasta la forma de granos o polvo sobre los que se deposita análogamente el TiO_2 .
6. Procedimiento según reivindicación primera caracterizado porque el recubrimiento de TiO_2 se mezcla con un óxido semiconductor fotocatalítico, preferiblemente CdS , SrTiO_3 , ZnO , Nb_2O_5 , MoS , Fe_2O_3 , WO_3 o SnO_3 o mezcla de ellos.
7. Procedimiento según reivindicaciones primera y de la 3 a la 6, caracterizado porque el recubrimiento de TiO_2 presenta vacantes aumentadas de O_2 .
8. Procedimiento según reivindicación primera y sexta caracterizado porque el TiO_2 ha sido dopado con cualquier metal de transición tal como Cu , Mo , V , Ni , W , Fe , Al o con metales nobles, tales como Ag , Au , Pt , Ru , Rh , Pd .
9. Procedimiento según reivindicación primera caracterizado porque el TiO_2 ha sido dopado con N_2 o algún otro no metal, como el B o S .
10. Procedimiento según reivindicación primera y sexta caracterizado porque el TiO_2 ha sido dopado con tierras raras Ce , La , Pr , Nd , Sm , Gd , Dy o Eu .

FIGURA 1

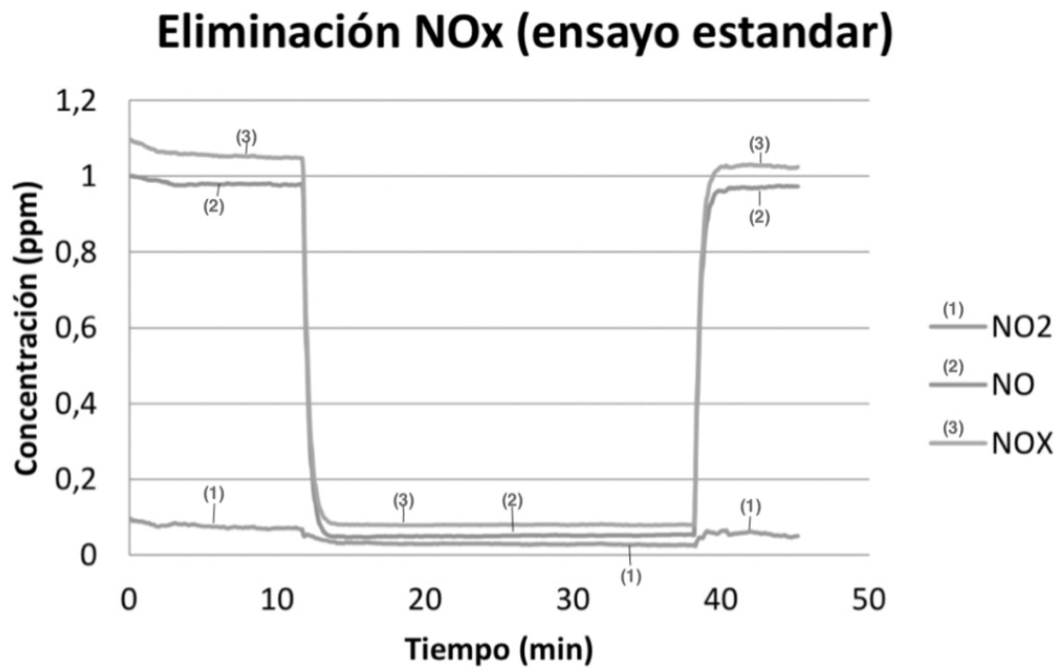


FIGURA 2

