

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 987 940**

(51) Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

C01G 23/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2014 PCT/GB2014/052878**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15040426**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2014 E 14772218 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3049371**

(54) Título: **Partículas de titania y un proceso para su producción**

(30) Prioridad:

23.09.2013 GB 201316874
27.08.2014 GB 201415175

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

18.11.2024

(73) Titular/es:

VENATOR MATERIALS UK LIMITED (100.0%)
Titanium House, Hanzard Drive, Wynyard Park
Stockton-on-Tees TS22 5FD, GB

(72) Inventor/es:

LOWRY, KARL;
EDWARDS, JOHN LALANDE;
WATERS, DARREN J. y
ROBB, JOHN

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 987 940 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

- Partículas de titania y un proceso para su producción
- 5 Campo de la invención
- La invención se refiere, en general, a partículas de titania y a procesos para su producción y uso.
- 10 Antecedentes de la invención
- 10 El dióxido de titanio (titania) es bien conocido y tiene una variedad de aplicaciones, que incluyen cosméticos, productos para el cuidado personal, plásticos, recubrimientos de superficies, superficies autolimpiantes, suministro de medicamentos y dispositivos médicos, como material portador catalítico y en aplicaciones fotovoltaicas.
- 15 El documento EP 1 657 219 describe una sustancia nanoestructural que se constituye a partir de partículas primarias que tienen un diámetro de partícula de no más de 30 nm. Se describe que las partículas de óxido de titanio que se constituyen a partir de la sustancia nanoestructural que comprende partículas primarias que tienen un diámetro de partícula pequeño y un área de contacto pequeña entre ellas exhiben una alta actividad catalítica.
- 20 El documento US 2 448 683 describe la obtención de TiO_2 sustancialmente anhídrido en tamaño de partícula uniforme que forma un coloide a través de la peptización de TiO_2 hídrico con ácido clorhídrico, la neutralización dicho coloide mediante tratamiento con hidróxido de amonio, el secado el producto que se neutraliza y se coagula en presencia del cloruro de amonio que se forma en la neutralización, y a continuación, la calcinación del producto secado a una temperatura moderada comprendida de aproximadamente 500 y 650 °C.
- 25 Hay dos procesos principales para producir dióxido de titanio en bruto: el proceso de sulfato y el proceso de cloruro.
- 30 El proceso de sulfato se basa en la digestión de escoria de ilmenita o titania en ácido sulfúrico concentrado. Después de eliminar el hierro en forma de sulfato de hierro, la solución se calienta y se diluye con agua. El titanio se hidroliza, formando un precipitado de oxisulfato de titanio, que se trata posteriormente para producir el pigmento TiO_2 .
- 35 El proceso de cloruro se basa en la carbocloración de minerales que contienen titanio o de productos intermedios para formar $TiCl_4$, seguido de la oxidación en fase gaseosa de $TiCl_4$.
- 40 El dióxido de titanio se puede flocular y/o precipitar a partir de una suspensión que contiene dióxido de titanio mediante el ajuste del pH de la suspensión.
- 45 El proceso de acabado del dióxido de titanio, que se obtiene mediante cualquier método conocido, puede incluir uno o más de los siguientes: secado, molienda, filtrado, lavado y empaque.
- Muchas aplicaciones requieren que la titania tenga una gran área superficial específica (por ejemplo, más de 200 m^2/g), con el fin de aumentar la eficacia. En particular, esto se debe al hecho de que áreas de superficie más grandes dan como resultado mayores relaciones de contacto entre gas y sólido o mayores relaciones de contacto entre líquido y sólido. Se pueden conseguir superficies específicas tan grandes mediante el uso de nanopartículas de titania (es decir, partículas con un diámetro inferior a 100 nm) y este es el enfoque normal actual.
- 50 Sin embargo, el uso de nanomateriales ha atraído publicidad y preocupaciones en algunas áreas. En general, se ha generado mucho debate con respecto a las implicaciones de los nanomateriales para la salud y la seguridad ambiental.
- 55 También puede haber aplicaciones en las que se desee controlar el área superficial/porosidad para que esté dentro de ciertos intervalos; la mayor área de superficie específica posible no siempre es lo que se requiere.
- 60 También existe un deseo de material de titania que tenga una forma de partícula adecuada al uso final que se desea del material. En dependencia del uso previsto, diferentes formas de partículas pueden ser más apropiadas.
- Por tanto, los inventores han identificado que existe una clara necesidad de métodos que permitan controlar la morfología (es decir, la forma y la estructura) durante la fabricación de partículas de titania. La morfología puede estar relacionada en particular con el tamaño de los poros en las partículas de titania (que a su vez impacta en el área superficial específica de las partículas) y/o la forma de las partículas de titania (por ejemplo, en términos de si las partículas tienen forma esférica o presentan una forma alternativa como un toroide (es decir, una forma tipo rosquilla), y si las partículas son "esponjosas" o tienen una superficie lisa).
- 65 Con respecto a esto, se desea particularmente poder controlar la porosidad (y por lo tanto el área superficial específica) al fabricar partículas de titania y/o controlar la forma de las partículas al fabricar partículas de titania, con

el fin de que se puedan preparar partículas que tengan una porosidad y/o forma adecuada para la aplicación que se desea.

Resumen de la invención

- La invención proporciona, en un primer aspecto, un proceso para la producción de partículas de titania con la morfología que se desea. El proceso comprende proporcionar un sol de titania; y luego secar el sol para proporcionar partículas de titania secas, caracterizado porque: la forma de las partículas de titania secas se controla al aplicar los siguientes criterios: el sol de titania se seca mediante la aplicación de calor y se usa secado por pulverización y la temperatura que se usa durante la etapa de secado por pulverización se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C, de manera que la forma de las partículas de titania secas se controla mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más alta para obtener partículas toroidales y mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más baja para obtener partículas con forma más esférica.
- La morfología se refiere a la forma y estructura de las partículas de titania. La morfología incluye, pero no se limita a, el tamaño de los poros en las partículas de titania (que a su vez afecta el área superficial específica de las partículas) y la forma de las partículas de titania. En la invención reivindicada, se controla la forma de las partículas de titania.
- La presente descripción también describe el uso de una nucleación que se controla durante la preparación de un sol de titania mediante una etapa de precipitación en un proceso de sulfato, antes de secar dicho sol, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla para controlar la morfología de las partículas de titania secas resultantes. Preferentemente, la precipitación se controla para controlar el tamaño de los poros y/o el área superficial específica de las partículas de titania secas resultantes.
- La presente descripción también describe el uso de una floculación que se controla durante la preparación de un sol de titania a partir de una suspensión de titania, antes de secar dicho sol, en donde el grado de floculación en el sol se controla al ajustar el pH de la suspensión, a fin de controlar la morfología de las partículas de titania secas resultantes. Preferentemente, la floculación se controla para controlar el tamaño de los poros y/o el área superficial específica y/o la forma de las partículas de titania secas resultantes. El pH se puede ajustar para que esté más cerca del punto isoeléctrico de la titania, de modo que haya un mayor grado de floculación, o se puede ajustar el pH para que esté más lejos del punto isoeléctrico de la titania, de modo que haya un menor grado de floculación.
- La presente descripción también describe el uso de una floculación que se controla durante o después de la formación de un sol de titania, antes de secar dicho sol, en donde el grado de floculación en el sol se controla al ajustar el punto isoeléctrico de la titania, a fin de controlar la morfología de las partículas de titania secas resultantes. Preferentemente, la floculación se controla para controlar el tamaño de los poros y/o el área superficial específica de las partículas de titania secas resultantes. El punto isoeléctrico se puede ajustar para que esté más cerca del pH de la suspensión/sol, de modo que haya un mayor grado de floculación, o el punto isoeléctrico se puede ajustar para que esté más lejos del pH de la suspensión/sol, de modo que haya un menor grado de floculación.
- La presente descripción también describe el uso de un secado que se controla durante la preparación de partículas de titania secas a partir de un sol de titania, en donde la temperatura que se usa durante la etapa de secado se controla para controlar la morfología de las partículas de titania secas resultantes. Preferentemente, la temperatura se controla para controlar la forma de las partículas de titania secas resultantes.
- La invención permite la formación de titania con la morfología que se desea en términos de forma de partícula deseada. La invención se puede practicar en titania con un intervalo de tamaños de partícula, que incluye nanopartículas, mesopartículas y macropartículas.
- Por ejemplo, se puede usar para proporcionar titania con grandes áreas superficiales específicas, pero que se pueda usar en aplicaciones donde se desea evitar la necesidad de usar nanomateriales.
- En una modalidad del proceso del primer aspecto, a la que se hará referencia como la "primera modalidad ilustrativa", la morfología de las partículas de titania secas se controla además mediante:
- (i) el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ y cuyo pH se controla para que sea 3 unidades de pH o más desde el punto isoeléctrico de la titania, mediante la adición de un agente peptizante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania; o
 - (ii) el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ y cuyo punto isoeléctrico se ajusta a 3 unidades de pH o más del pH de la suspensión, mediante la adición de un dispersante, a fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania.
- Este proceso es beneficioso porque al controlar el pH durante la peptización para que esté alejado del punto isoeléctrico (que normalmente estará alrededor de un pH de 5-6), o al ajustar el punto isoeléctrico para que esté alejado del pH de la suspensión, el sol se dispersará completamente (no se floculará). Luego de un tratamiento de

- secado por pulverización se obtiene un producto particulado que tiene una superficie exterior curva suave, que es relativamente pequeño en tamaño (diámetro de partícula de 30 µm o menos), y que tiene una alta integridad, siendo resistente a fuerzas externas, que incluye la mezcla de alto cizallamiento. Las partículas pueden ser esféricas o toroidales pero tienen una superficie exterior curva continua (convexa).
- 5 En una modalidad, el pH de la suspensión se ajusta para que esté a 3,5 unidades de pH o más, o 4 unidades de pH o más, tal como de 4 a 6 unidades de pH, del punto isoeléctrico de la titania, mediante la adición de un agente peptizante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania. El pH de la suspensión se ajusta mediante la adición de cualquier agente peptizante adecuado (cuyos ejemplos se detallan más abajo). Un agente peptizante adecuado es un ácido monoprótico, como el ácido clorhídrico, que reducirá el pH y lo alejará del punto isoeléctrico.
- 10 En una modalidad, el punto isoeléctrico de la titania se ajusta para que esté a 3,5 unidades de pH o más, o 4 unidades de pH o más, tal como de 4 a 6 unidades de pH, del pH de la suspensión, mediante la adición de un dispersante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania. El punto isoeléctrico de la titania se ajusta mediante la adición de cualquier dispersante adecuado (cuyos ejemplos se exponen más abajo). Un dispersante adecuado es un ácido carboxílico α-hidroxi, tal como el ácido cítrico.
- 15 En una modalidad, la morfología de las partículas de titania secas se controla además mediante:
- 20 el sol de titania que se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ y cuyo pH se controla para que esté en el intervalo de 1 a 3, mediante la adición de un agente peptizante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania.
- 25 Este proceso es beneficioso porque al controlar el pH durante la peptización para que sea bajo, el sol se dispersará completamente (no floculará). Luego de un tratamiento de secado por pulverización se obtiene un producto particulado que tiene una superficie exterior curva suave, que es relativamente pequeño en tamaño (diámetro de partícula de 30 µm o menos), y que tiene una alta integridad, siendo resistente a fuerzas externas, que incluye la mezcla de alto cizallamiento. Las partículas pueden ser esféricas o toroidales pero tienen una superficie exterior curva continua (convexa).
- 30 En una modalidad preferida, el pH de la suspensión se controla para que esté en el intervalo de 1 a 2, especialmente de 1 a 1,5, mediante la adición de un agente peptizante, con el fin de reducir/minimizar el grado de floculación en el sol de titania.
- 35 Aunque se puede usar cualquier agente peptizante, en una modalidad el pH de la suspensión se controla mediante la adición de ácido clorhídrico u otro ácido monoprótico como agente peptizante.
- 40 Es posible que después de la adición del dispersante o del agente peptizante, el sol se neutralice (por ejemplo, con monoisopropanolamina - conocida como MIPA). Las sales solubles en exceso se pueden eliminar hasta obtener una conductividad deseada, por ejemplo, mediante el uso de filtración de flujo cruzado; por ejemplo, el lavado puede reducir la conductividad a <2 mS/cm.
- 45 En el proceso del primer aspecto de la invención que se reivindica, la forma de las partículas de titania secas se controla al aplicar los siguientes criterios: el sol de titania se seca mediante la aplicación de calor y la temperatura que se usa durante la etapa de secado se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C, de manera que la forma de las partículas de titania secas se controlan mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más alta para obtener partículas toroidales y mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más baja para obtener partículas con forma más esférica.
- 50 Por lo tanto, la morfología de las partículas de titania secas se controla mediante la temperatura que se usa durante la etapa de secado por pulverización, que se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C; en una de dichas modalidades, la temperatura de secado por pulverización se controla para que esté en el intervalo de 50 a 150 °C, como por ejemplo de 75 a 140 °C, o de 100 a 125 °C. Esto ayuda además a la producción de partículas pequeñas y resistentes, que son preferentemente esféricas.
- 55 El sol secado por pulverización puede tener en una modalidad un contenido de sólidos de entre 1 % a 35 % en peso/peso, por ejemplo, entre 2 a 25 % en peso/peso, o entre 5 a 20 % en peso/peso o entre 10 a 18 % en peso/peso.
- 60 Es posible que la morfología de las partículas de titania secas esté controlada además por el sol de titania que se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ que se obtiene mediante el uso de una etapa de precipitación en un proceso de sulfato, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla para que esté en el intervalo de 10 a 150 nm, tal como de 15 a 125 nm, o de 20 a 100 nm.
- 65 Puede resultar adecuado controlar el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación para que esté en el intervalo de 20 a 50 nm. Por ejemplo, en una modalidad pueden tener un tamaño de 20 a 45 nm o de 20 a 40 nm

o de 25 a 45 nm o de 25 a 40 nm.

En una de dichas modalidades, el tamaño de las micelas formadas durante la precipitación se controla mediante el uso de una precipitación de Mecklemburg con un nivel de nucleación en el intervalo de 6 a 8 % en peso.

5 En otra modalidad de este tipo, el tamaño de las micelas formadas durante la precipitación se controla mediante el uso de una precipitación de Blumenfeld con una relación de gotas de 50:50 a 75:25 (tal como de 60:40 a 75:25).

10 La invención también proporciona, en un segundo aspecto, titania en forma de partículas que se pueden obtener mediante el proceso de la primera modalidad ilustrativa del primer aspecto de la invención. Estas partículas tienen cada una superficie exterior convexa continua, que es de forma esférica o toroidal, en donde las partículas tienen un diámetro, medido mediante el uso de difracción láser, de entre 2 µm a 30 µm, en donde el tamaño de partícula es un valor medio ponderal geométrico, en donde las partículas tienen un área superficial específica BET de 50 m²/g o más, y en donde las partículas son porosas, con diámetros de poro, medidos mediante el uso de porosimetría de mercurio, que son mayores a 2 nm.

15 Preferentemente, las partículas tienen un diámetro, que se mide mediante el uso de difracción láser, de entre 2 a 20 µm.

20 Preferentemente, las partículas tienen un área superficial específica BET de 80m²/g o más, como de 80 a 320 m²/g.

25 Las partículas del segundo aspecto son beneficiosas porque tienen una alta integridad y son resistentes a fuerzas externas, que incluye la mezcla de alto cizallamiento. Esta alta integridad se conserva incluso después del tratamiento térmico (por ejemplo, después de ser tratado térmicamente a 500 °C durante 7 días), como se muestra en los ejemplos. Por lo tanto, estas nuevas partículas tienen la capacidad de retener su tamaño y forma incluso cuando se exponen a un alto nivel de fuerza externa.

30 Estas nuevas partículas se pueden, en un tercer aspecto, usar como catalizador o como soporte catalítico. En particular, se pueden usar como catalizador o como soporte catalítico cuando dicho catalizador o soporte catalítico se produce mediante un método que implica exposición a fuerzas externas, por ejemplo, extrusión o mezcla de alto cizallamiento.

35 Con respecto a esto, puede ser que la titania porosa del segundo aspecto se mezcle con un aglutinante y se extruya para crear gránulos de titania de gran área superficial para su uso como catalizador o soporte de catalizador. Si se va a usar titania como soporte, podrá serlo para cualquier material catalítico. Sin embargo, el material catalítico se puede seleccionar adecuadamente del grupo que consiste en: el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio, el platino, el osmio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, la plata, el vanadio, el tungsteno, el cromo y el molibdeno, y sus combinaciones.

40 En una modalidad, la titania puede estar recubierto con sílice o similar para proporcionar una estabilidad térmica mejorada.

45 En una modalidad, las partículas de titania porosa o el producto extrudido que se forma a partir de ellas se pueden someter a un proceso de impregnación, de manera que los promotores catalíticos (tales como molibdeno, níquel, cobalto o una mezcla de los mismos) se impregnan en los poros de la titania porosa.

50 En una modalidad, se incorpora un estabilizador térmico (tal como trióxido de tungsteno de un precursor tal como metatungstate de amonio o paratungstate de amonio, óxido de lantano de un precursor tal como nitrato de lantano hexahidrato, óxido de cerio de un precursor tal como nitrato de cerio hexahidrato, o sílice de un precursor tal como ácido silícico). Esto puede actuar para mejorar el rendimiento del catalizador al mantener una alta área superficial BET a temperaturas elevadas.

55 En una modalidad preferida, las partículas de titania del segundo aspecto (o un producto extrudido que se forma a partir de ellas) se usan como catalizador o como soporte catalítico en una aplicación que se selecciona del grupo que consiste en: catálisis de emisiones; catálisis de reacciones químicas industriales; y fotocatálisis. En una modalidad, las partículas (o un producto extrudido que se forma a partir de ellas) se usan como catalizador o como soporte catalítico en una aplicación que se selecciona del grupo que consiste en: reducción catalítica selectiva de gases que se basan en nitrógeno (incluso en unidades combinadas de filtro de partículas diesel/reducción catalítica selectiva); desulfurización de gases en la industria del petróleo mediante el proceso Claus; y limpieza, purificación o desinfección fotocatalítica.

60 Es particularmente beneficioso usar partículas en la catálisis de emisiones y, especialmente, en la reducción catalítica selectiva (SCR). Existen dos procesos de fabricación principales que se usan en relación con SCR: i) se prepara un producto cerámico extruido, que se fabrica a partir de un portador a base de titania, alúmina y/o zeolitas, y los catalizadores activos se mezclan en el portador antes de la extrusión; y ii) se prepara un producto cerámico o metálico, que luego se sumerge en una suspensión que contiene titania y catalizadores activos, que luego se seca;

esto se conoce como recubrimiento por inmersión. En ambos casos el producto tiene forma de "panal".

Unas buenas propiedades de resistencia y robustez pueden ser particularmente importantes cuando se usan partículas de titania en un proceso de fabricación de SCR que usa procesos de extrusión.

- 5 Por lo tanto, en una modalidad, las nuevas partículas del segundo aspecto se extruyen bajo alta presión, a través de troqueles de extrusión, para producir un producto catalítico adecuado para su uso en sistemas de escape.
- 10 Uno o más catalizadores activos se mezclan en el portador antes de la extrusión. Los catalizadores activos se pueden seleccionar adecuadamente del grupo que consiste en: el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio, el platino, el osmio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, la plata, el vanadio, el tungsteno, el cromo y el molibdeno, y sus combinaciones. En el campo de los catalizadores de emisiones, se tiende a preferir el platino, el paladio, el tungsteno y/o el vanadio. En una modalidad, el catalizador activo es platino y/o vanadio.
- 15 Las nuevas partículas del segundo aspecto se pueden mezclar con cualquier otro material que se desee (por ejemplo, otros materiales portadores o de soporte, o materiales aglutinantes), antes de la extrusión. En una modalidad, las partículas se pueden mezclar con una cordierita y un aglutinante, así como también con material catalizador activo, antes de que se extruya para formar un producto catalizador soportado.
- 20 Las características de resistencia de las nuevas partículas del segundo aspecto significan que tienen menos probabilidades de colapsar bajo fuerzas externas, por ejemplo, altas presiones. Por lo tanto, conservan sus características de forma, tamaño y porosidad. Por el contrario, es posible que los productos porosos que se conocen presenten cierto grado de colapso o reducción en el tamaño de los poros bajo presión.
- 25 En consecuencia, en un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un proceso para preparar un producto catalizador soportado, que comprende el proceso las etapas de:
- proporcionar partículas de titania secas de acuerdo con el segundo aspecto;
 - mezclar las partículas con material catalizador activo;
 - extruir la mezcla bajo presión, a través de troqueles de extrusión, para producir un producto catalizador soportado.
- 35 El material catalizador activo puede ser uno o más catalizadores activos, preferentemente que se seleccionen entre los discutidos anteriormente en relación con el tercer aspecto.
- 35 En una modalidad, el proceso también incluye la etapa de mezclar las partículas con otros materiales portadores o de soporte (por ejemplo, cerámicas, como alúmina o cordierita, o zeolitas) y/o materiales aglutinantes. Esto se puede llevar a cabo antes o después de la etapa de mezclar las partículas con el material catalizador activo, pero se debe realizar antes de la etapa de extrusión.
- 40 En una modalidad, la etapa de proporcionar partículas de titania secas de acuerdo con el segundo aspecto se lleva a cabo realizando el proceso de la primera modalidad ilustrativa del primer aspecto.
- 45 El producto catalizador soportado que se elabora mediante el proceso del cuarto aspecto es particularmente adecuado para su uso en sistemas de escape. Debido a la robustez mejorada de las partículas de titania en el producto, el producto catalizador soportado tiene propiedades catalíticas mejoradas, porque las partículas de titania retienen su porosidad incluso después del proceso de extrusión que conlleva el proceso de fabricación. Como lo apreciará el lector experto, la porosidad mejorada del soporte influye en las propiedades de un producto catalizador.
- 50 En un quinto aspecto, por lo tanto, se proporciona un producto catalizador soportado que comprende un soporte de titania y un material catalizador activo, en donde el material catalizador activo está soportado por el soporte de titania y en donde el producto catalizador soportado se puede obtener mediante el proceso del cuarto aspecto.
- 55 Descripción detallada de la invención
- 60 La presente invención permite el control de la morfología de partículas de titania en términos de la forma general de las partículas (por ejemplo, esférica o toroidal, superficie exterior lisa o superficie exterior rugosa, densa o hueca). En algunas modalidades, también puede haber control en términos del tamaño de los poros (que a su vez tendrá un impacto en el área superficial específica).
- 65 El primer aspecto de la invención que se reivindica proporciona un proceso para la producción de partículas de titania con la morfología que se desea. El proceso comprende proporcionar un sol de titania; y luego secar el sol para proporcionar partículas de titania secas, caracterizado porque: la forma de las partículas de titania secas se controla al aplicar los siguientes criterios: el sol de titania se seca mediante la aplicación de calor y se usa secado por pulverización y la temperatura que se usa durante la etapa de secado por pulverización se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C, de manera que la forma de las

partículas de titania secas se controlan mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más alta para obtener partículas toroidales y mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más baja para obtener partículas con forma más esférica.

5 La primera modalidad ilustrativa del proceso del primer aspecto de la invención requiere que la morfología de las partículas de titania secas se controle además mediante:

10 (i) el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO_2 y cuyo pH se controla para que sea 3 unidades de pH o más desde el punto isoeléctrico de la titania, mediante la adición de un agente peptizante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania; o

15 (ii) el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO_2 y el punto isoeléctrico se ajusta para que sea 3 unidades de pH o más del pH de la suspensión, mediante la adición de un dispersante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania.

20 El segundo aspecto de la invención que se reivindica proporciona titania en forma de partículas que se pueden obtener mediante el proceso de la primera modalidad ilustrativa del primer aspecto de la invención, en donde las partículas tienen cada una superficie exterior convexa continua, que es de forma esférica o de forma toroidal, en donde las partículas tienen un diámetro, medido mediante difracción láser, de entre 2 μm y 30 μm , en donde el tamaño de partícula es un valor medio ponderal geométrico, en donde las partículas tienen un área superficial específica BET de 50 m^2/g o más, y en donde las partículas son porosas, con diámetros de poro, que se miden mediante el uso de porosimetría de mercurio, que son mayores a 2 nm.

25 El tamaño de partícula es un valor medio ponderal geométrico para el tamaño de partícula (apropiado para la distribución aproximadamente logarítmica normal que se encuentra a menudo con tales partículas).

30 El tamaño de partícula se puede determinar alternativamente mediante difracción láser y se puede medir mediante el uso una máquina de difracción láser, como las disponibles en Malvern Instruments Ltd, por ejemplo, una máquina MasterSizer.

35 Las partículas de titania del segundo aspecto de la invención tienen un diámetro, que se mide mediante el uso de difracción láser, de entre 2 μm a 30 μm , en donde el tamaño de partícula es un valor medio ponderal geométrico.

40 El tamaño de partícula se puede determinar alternativamente mediante sedimentación por rayos X y se puede medir mediante el uso de una centrífuga de disco de rayos X, como las disponibles en Brookhaven, por ejemplo una máquina BI-XDC.

45 Como sabe un experto en la técnica, el tamaño del cristal es distinto del tamaño de partícula. El tamaño del cristal se relaciona con el tamaño de las unidades cristalinas fundamentales que tienen planos reticulares internamente consistentes, que forman el material particulado. Los procesos de fabricación convencionales que elaboran dióxido de titanio como pigmento generan cristalitos durante un proceso de precipitación; estos se consideran partículas fundamentales y se acepta generalmente que tienen un tamaño del orden de 100 Å. Durante el proceso de precipitación, los cristalitos se autoensamblan en "balsas" conocidas como micelas. Estos tienen forma lenticular y generalmente tienen una relación de aspecto de aproximadamente 3:1, con un eje mayor de aproximadamente 350 Å para el rutilo y aproximadamente 600 Å para la anatasa. Los procesos de fabricación convencionales que producen dióxido de titanio como pigmento incorporarán una etapa de procesamiento térmico que hace que los centros cristalinos de estos cristalitos se combinen y creen cristales mucho más grandes.

50 Por ejemplo, el producto de dióxido de titanio convencional en forma de cristal de rutilo tiene un tamaño de cristal de aproximadamente 0,17 μm - 0,29 μm y un tamaño de partícula de aproximadamente 0,25 μm - 0,40 μm , mientras que el producto de dióxido de titanio convencional en forma de cristal de anatasa tiene un tamaño de cristal de aproximadamente 0,10 μm - 0,25 μm y un tamaño de partícula de aproximadamente 0,20 μm - 0,40 μm . Por lo tanto, el tamaño de partícula se ve afectado por factores como el tamaño del cristal y la fusión incompleta de los cristales - así como también por las técnicas de molienda que se usan durante la producción, tales como la molienda seca, húmeda o incorporativa, y los tratamientos posteriores que provocan la agregación de cristales.

55 El tamaño del cristal y el tamaño de partícula del dióxido de titanio se pueden determinar mediante métodos bien conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, el tamaño del cristal se puede determinar mediante microscopía electrónica de transmisión en una muestra frotada con análisis de imagen de la fotografía resultante. Los resultados del tamaño del cristal se pueden validar además por referencia mediante el uso de látex NANOSPHHERE™ Size Standards (disponibles en Thermo Scientific). Como se indicó anteriormente, un método que se puede usar para determinar el tamaño de partícula del dióxido de titanio es la difracción láser. La sedimentación por rayos X se puede usar como alternativa.

60 Por lo tanto, el tamaño de partícula del dióxido de titanio puede ser mayor o aproximadamente igual al tamaño del cristal.

- En general, para producir dióxido de titanio, se pueden usar minerales naturales (como ilmenita y mineral rutilo), minerales enriquecidos (tales como escoria de titanio e ilmenita beneficiada) o sus mezclas como materia prima inicial. Estos minerales se pueden procesar por cualquier medio adecuado, como el proceso de sulfato o el proceso de cloruro, para producir cristalitos y micelas de dióxido de titanio de la pureza y tamaño que se requieren. Esto es conocido en la técnica y es convencional. Se apreciará que el dióxido de titanio que se proporciona en forma de sol en el proceso de la invención se puede, en general, obtener mediante cualquier técnica adecuada y la invención no se limita a ningún método de fabricación. Sin embargo, puede ser preferible usar el proceso de sulfato, ya que esto permite el uso de una nucleación controlada durante la preparación del sol de titania mediante una precipitación de Mecklenburg, Blumenfeld u otra etapa en este proceso de sulfato.
- Una o más de las condiciones analizadas anteriormente se pueden controlar con el fin de seleccionar los diámetros de poro de las partículas de titania (es decir, los poros reales dentro de las propias partículas, en comparación con el empaquetamiento entre partículas o los poros dentro de las micelas que forman las partículas). Las partículas de titania que se producen mediante el primer aspecto de la invención tienen diámetros de poro que son mayores que 2 nm.
- Las partículas de titania del segundo aspecto de la invención son porosas, con diámetros de poro, que se miden mediante el uso de porosimetría de mercurio, que son mayores que 2 nm.
- En una modalidad, las partículas de titania son mesoporosas, con diámetros de poro que son mayores que 2 nm pero menores que 50 nm, por ejemplo de 3 nm a 45 nm o de 5 nm a 40 nm.
- En otras modalidades, las partículas de titania son macroporosas, con diámetros de poro de 50 nm o más, por ejemplo, de 50 nm hasta 1000 nm o de 50 nm a 500 nm.
- Puede ser deseable controlar los diámetros de los poros para que sean de 4 nm a 50 nm, por ejemplo de 5 nm a 50 nm o de 10 nm a 50 nm, tal como de 20 nm a 45 nm o de 25 nm a 40 nm.
- El diámetro de poro se puede medir mediante el uso de porosimetría de mercurio (para un intervalo de diámetro de poro de aproximadamente 3 nm hasta 200 μm), por ejemplo, mediante el uso de un porosímetro AutoPore IV de Micromeritics, y/o mediante isotermas de nitrógeno (para diámetros de poro en el intervalo nanométrico), por ejemplo, mediante el uso de una máquina TriStar 3020TM de Micromeritics.
- Se pueden controlar una o más de las condiciones analizadas anteriormente para seleccionar el área superficial específica de las partículas de titania. Las partículas de titania del segundo aspecto de la invención tienen un área superficial específica BET de 50 m^2/g o más. Preferentemente, las partículas de titania de la invención pueden tener un área superficial específica que sea mayor que 100 m^2/gramo .
- Las partículas de titania de la invención pueden tener un área superficial específica de más de 125 m^2/g , por ejemplo de 150 m^2/g o superior o 175 m^2/g o superior. En una modalidad, tienen un área superficial específica de 200 m^2/g o superior, como 210 m^2/g o superior, o 220 m^2/g o superior, o 225 m^2/g o superior.
- En una modalidad, tienen un área superficial específica de 230 m^2/g o superior, tales como 235 m^2/g o superior, o 245 m^2/g o superior o 250 m^2/g o superior. Es posible que las partículas de titania tengan un área superficial específica de 260 m^2/g o superior, o 270 m^2/g o superior, o 275 m^2/g o superior, o 280 m^2/g o superior, o 290 m^2/g o superior. Incluso puede ser que las partículas de titania de la invención tengan un área superficial específica de más de 300 m^2/g .
- El área superficial específica se puede determinar mediante el uso del método de Brunauer, Emmett y Teller (método BET) como se describe en J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- Se pueden controlar una o más de las condiciones que se analizan anteriormente para controlar las formas de las partículas de titania. Es posible que las partículas de titania que se producen mediante el primer aspecto de la invención tengan formas esféricas o toroidales (en forma de rosquilla).
- Es posible que las partículas de titania que se producen mediante el primer aspecto de la invención tengan superficies externas lisas o que las superficies externas sean rugosas. Es posible que las partículas de titania que se producen mediante el primer aspecto de la invención sean densas o huecas.
- Las partículas de titania del segundo aspecto de la invención tienen una superficie exterior convexa continua, que es de forma esférica o de forma toroidal.
- Los procesos previstos para la formación de partículas de titania implican en primer lugar la provisión de un sol de titania. Un sol de titania es una suspensión coloidal de partículas de TiO₂. Las partículas TiO₂ que se usan pueden ser anatasa, rutilo o amorfas o una mezcla de ellas.

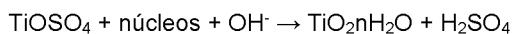
- Como comprenderá bien el experto en la materia, un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Con respecto a esto, un coloide es una suspensión de partículas de manera que el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño como para que no se vea afectado por las fuerzas gravitacionales y, por lo tanto, las partículas permanecen suspendidas durante un período prolongado de tiempo en condiciones estándar, por ejemplo, durante un día o más, una semana o más, o un mes o más (como un año o más) a temperatura y presión ambiente.
- El líquido en el que se proporcionan las partículas de dióxido de titanio es preferentemente polar. En una modalidad, el líquido es acuoso; puede ser agua o una solución acuosa. Sin embargo, también se podrían contemplar otros portadores polares para las partículas, por ejemplo, se pueden seleccionar entre solventes orgánicos polares o alcoholes. El portador líquido también puede ser una mezcla de dos o más portadores polares, por ejemplo, puede ser una mezcla de agua y alcohol.
- Las partículas de titania en el sol de titania se pueden derivar de cualquier precursor adecuado. En una modalidad, se derivan de un dióxido de titanio que se obtiene a partir de un proceso de fabricación de sulfato (por ejemplo, una precipitación de Mecklemburg o Blumenfeld). Se pueden, en una modalidad, derivar de un dióxido de titanio que se obtiene a partir de un precursor de oxisulfato de titanio.
- En una modalidad, el sol de titania se produce a partir de TiO_2 que se prepara mediante una etapa de precipitación en un proceso de sulfato (por ejemplo, una precipitación de Mecklemburg o de Blumenfeld).
- Después de la precipitación, el hidrato de titania que se obtiene se puede filtrar, lavar para eliminar impurezas y ponerse en contacto con una base acuosa para formar una suspensión que tenga un pH aproximadamente neutro.
- Los iones de sulfato se pueden luego eliminar de la suspensión neutralizada mediante filtración y lavado. Puede ser que la torta de filtración que se obtiene después de la filtración se lave hasta eliminar el contenido SO_4^{2-} del filtrado de lavado es inferior a 0,1 g/l (que se puede determinar mediante titulación con solución de cloruro de bario).
- Luego, la torta de filtración se suspende en agua para producir una suspensión acuosa de hidrato de titania. Esto luego se puede peptizar con un ajuste de pH ácido (por ejemplo, con un fuerte ajuste de pH de ácido monoprótico) para proporcionar el nano sol de titania.
- En una modalidad preferida, el sol de titania que se proporciona es un sol de titania neutro y concentrado que se elabora de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO2011/033286.
- En una modalidad, el sol de titania que se proporciona se obtuvo al preparar una pulpa mediante un proceso de sulfato (por ejemplo, con una precipitación de Mecklemburg o Blumenfeld). Dicha pulpa se neutraliza luego (por ejemplo con amoniaco acuoso). Opcionalmente, el material se lava para eliminar los sulfatos. A continuación, la suspensión se pepta (por ejemplo, mediante el uso de ácido clorhídrico).
- Opcionalmente, se reduce el punto isoeléctrico de la titania (por ejemplo, con la adición de ácido cítrico). La suspensión luego se puede neutralizar (por ejemplo, con monoisopropanolamina).
- A continuación el exceso de sales solubles se puede eliminar hasta obtener la conductividad que se desea, por ejemplo mediante el uso de filtración de flujo cruzado, seguida de la eliminación de agua para concentrar el sol.
- Se apreciará que la presente invención se basa en la capacidad de controlar la forma de las partículas y, opcionalmente, también controlar el tamaño de los poros en las partículas, para obtener un producto particulado que tenga características adecuadas para un uso final determinado. Más abajo se describen con más detalle los factores a controlar en la presente invención:
- Nucleación controlada durante la preparación de un sol de titania mediante una etapa de precipitación con sulfato
- En el proceso del primer aspecto de la invención que se reivindica, la forma de las partículas de titania secas se controla al aplicar los siguientes criterios:
- el sol de titania se seca mediante la aplicación de calor y se usa secado por pulverización y la temperatura que se usa durante la etapa de secado por pulverización se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C, de manera que la forma de las partículas de titania secas se controlan mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más alta para obtener partículas toroidales y mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más baja para obtener partículas con forma más esférica.
- En una modalidad que se describirá ahora con más detalle, el tamaño de los poros de las partículas de titania secas se controla, debido a que el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO_2 que se obtiene mediante el uso de una etapa de precipitación en un proceso de sulfato, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla para que esté en el intervalo de 10 a 150 nm.
- Como apreciará el experto en la técnica, las micelas son las unidades estructurales fundamentales de la titania que

se fabrica mediante el proceso del sulfato. Durante el proceso de sulfato se precipitan cristales de una solución de titanio y ácido sulfúrico; estos tienen un diámetro del orden de 100 Å. Las micelas se forman luego cuando estos cristalitos se unen entre sí mediante iones de sulfato y agua; normalmente estas micelas estables se forman a partir de cientos de cristalitos. Las micelas tienen forma lenticular y el eje mayor suele tener un tamaño del orden de 600 Å.

El tamaño de las micelas creadas en la precipitación se puede controlar al variar el nivel de núcleos que se usan en el proceso de preparación del sol. Como comprenderá el experto en la técnica, en el proceso de Mecklemburg la nucleación implica sembrar el sol durante la precipitación con núcleos, que son partículas de titania de tamaño fino, para iniciar o mejorar el crecimiento de los cristales. En el proceso Blumenfeld, se produce autonucleación y las condiciones se controlan para influir en el grado de autonucleación. También se conocen otros métodos de precipitación y durante estos métodos de precipitación igualmente se puede controlar el tamaño de las micelas.

Se acepta generalmente que cada micela contiene un núcleo y que el número de micelas permanece constante durante la precipitación. En el proceso de Mecklemburg, el número de micelas es una función del número de sitios de nucleación que se introducen. Como TiO_2 se precipita, por lo tanto, el tamaño final de la micela también es una función del número de sitios de nucleación: cuantos más sitios de nucleación estén disponibles, más pequeñas serán las micelas finales. Estas partículas micelares luego flocularán en partículas más grandes y menos definidas en una precipitación estándar; estas generalmente son del orden de hasta ~2 µm en un proceso de precipitación con sulfato estándar.

En el proceso de Blumenfeld, los sitios de nucleación se desarrollan espontáneamente; $TiOSO_4$ acuoso (denominado licor que contiene " $TiOSO_4$ ") se introduce a una velocidad cuidadosamente controlada en un volumen de agua (denominado "agua de pie") que inicialmente es grande en volumen en comparación con el volumen de la solución de $TiOSO_4$ que se añade (licor que contiene $TiOSO_4$). En este punto, inicialmente hay una alta concentración de agua, que impulsa la reacción



hacia la derecha y así promueve la nucleación de la anatasa. A medida que continúa la adición de $TiOSO_4$ acuoso, la hidrólisis de $TiOz$ se detiene debido al aumento de la concentración de ácido; y la reacción luego se dirige hacia la izquierda. Cuando todo el $TiOSO_4$ acuoso se ha introducido, habrá suficientes núcleos para continuar la precipitación.

Dos variables influyen en el número de sitios de nucleación: estas son:

- i) La relación del volumen de licor que contiene $TiOSO_4$ y el agua de pie, que se conoce como "relación de gotas".
- ii) El tiempo necesario para introducir completamente el volumen requerido de licor que contiene $TiOSO_4$ en el agua de pie, conocido como el 'tiempo de goteo'.

En la presente invención, se ha determinado que al controlar la relación de gotas es posible hacer crecer micelas en una precipitación de Blumenfeld en el mismo intervalo de tamaño que el de una precipitación de Mecklenburg (donde el nivel de núcleos se puede modificar al cambiar el volumen de núcleos que se añaden). Cuando se usa un proceso distinto a Mecklenburg o Blumenfeld, se debe analizar el proceso para determinar si los núcleos se crean in situ o ex situ. Cuando la nucleación se realiza ex situ, se obtendrán poros más pequeños debido al uso de mayores cantidades de núcleos. Cuando la nucleación es in situ, se puede acortar el tiempo de reacción o aumentar la dilución para reducir el tamaño de los poros.

En una modalidad preferida, el nano sol de titania que se proporciona es uno en el que las micelas de titania precipitadas se han controlado para que tengan un tamaño de 20 a 50 nm. Por ejemplo, pueden tener un tamaño de 20 a 45 nm o de 20 a 40 nm o de 25 a 45 nm o de 25 a 40 nm.

Cuanto más grandes sean las micelas, mayor será el tamaño de los poros en las partículas de titania resultantes.

El tamaño de las micelas se puede controlar en el proceso de Mecklenburg al controlar el nivel de nucleación. Con respecto a esto, un nivel más bajo de núcleos da lugar a micelas más grandes.

En una modalidad, el sol se prepara con un nivel de nucleación de entre el 6 al 8 % en peso.

Como se indicó anteriormente, el tamaño de las micelas se puede controlar en el proceso Blumenfeld al variar la relación de gotas. Una mayor relación de gotas produce micelas más grandes.

En una modalidad, el sol se prepara mediante el uso de una relación de gotas (relación de licor a agua que se usa por volumen) de 50:50 a 75:25, se obtienen micelas más pequeñas y, por lo tanto, un tamaño de los poros (diámetro) más pequeño.

Floculación que se controla mediante control de pH

- 5 Cuando el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂, el pH de la suspensión se puede controlar para afectar el grado de floculación en el sol de titania. Esta floculación controlada mediante control del pH es una característica opcional del proceso del primer aspecto de la invención.
- 10 Mediante el uso de esta característica, el nano sol de titania que se usa en el proceso se flocula, de manera que el sol provisto para el secado se flocula hasta el grado que se desea. Como se analiza más abajo, la floculación se puede monitorear para controlar el tamaño de los poros y/o el área superficial específica y/o la forma de las partículas de titania secas resultantes.
- 15 El pH se puede ajustar para que esté más cerca del punto isoeléctrico de la titania, de modo que haya un mayor grado de floculación, o se puede ajustar el pH para que esté más lejos del punto isoeléctrico de la titania, de modo que haya un menor grado de floculación.
- 20 15 El punto isoeléctrico normalmente está a un pH de 5 a 6.
- 20 El ajuste del pH se puede efectuar mediante el uso de ácido (para bajar el pH) o mediante el uso de base (para aumentar el pH).
- 25 20 Por ejemplo, se puede usar un ácido monoprótico fuerte, por ejemplo un ácido monoprótico que tenga un pKa menor o igual a -1,0, especialmente uno que tenga un pKa menor o igual a -1,5, y en una modalidad que tenga un pKa menor o igual a -1,74. Los ejemplos de ácidos que se pueden usar incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido nítrico. Se usa preferentemente ácido clorhídrico.
- 30 25 En otra modalidad, se puede usar una base monoprótica fuerte, por ejemplo, una base monoprótica que tiene un pKb menor o igual a 1,0, especialmente una que tiene un pKb menor o igual a 0,5, y en una modalidad que tiene un pKa menor o igual a 0,3. Ejemplos de bases que se pueden usar son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.
- 35 30 Por lo tanto, en la floculación controlada de la presente invención, se puede añadir ácido o base de manera controlada de manera que el pH se ajuste para que esté cerca del punto isoeléctrico o lejos del punto isoeléctrico.
- 40 35 Cuando el pH se ajusta para estar cerca del punto isoeléctrico, la suspensión está menos dispersa (más floculada). Esto conduce a tamaños de poros más grandes. También da lugar a partículas que tienen una superficie exterior rugosa y que parecen "esponjosas". Por lo tanto, en una modalidad, si se desean dichas características, el pH se puede ajustar adecuadamente para que esté en el intervalo de 4 a 7, preferentemente de 4,5 a 6,5, tal como de 5 a 6.
- 45 40 En una modalidad, el pH se ajusta para estar dentro de 2,5 unidades de pH del punto isoeléctrico, preferentemente dentro de 2 unidades de pH, con mayor preferencia dentro de 1,5 unidades de pH y con la máxima preferencia dentro de 1 unidad de pH del punto isoeléctrico, a fin de obtener tamaños de poro más grandes y/o para obtener partículas que tengan una superficie exterior rugosa y que parezcan "esponjosas".
- 50 45 Cuando el pH se ajusta para que se aleje del punto isoeléctrico, la suspensión está más dispersa (menos floculada). Esto conduce a tamaños de poros más pequeños. También conduce a partículas que tienen una superficie exterior lisa y que son toroidales o esféricas. Por lo tanto, en una modalidad, si se desean dichas características, el pH se puede ajustar para que esté en el intervalo de 0,5 a 4, preferentemente de 1 a 3,5, o de 1 a 3, tal como de 1,5 a 3. Alternativamente, el pH se puede ajustar para que esté en el intervalo de 7 a 12, preferentemente de 7,5 a 11,5, tal como de 8 a 11.
- 55 50 En una modalidad, el pH se ajusta para que sea 3 unidades de pH o más desde el punto isoeléctrico, preferentemente 3,5 unidades de pH o más desde el punto isoeléctrico, con mayor preferencia 4 unidades de pH o más desde el punto isoeléctrico, y con la máxima preferencia 4,5 unidades de pH o más, tal como 5 unidades o más, o 5,5 unidades o más, desde el punto isoeléctrico, a fin de obtener tamaños de poro más pequeños y/o para obtener partículas que tengan una superficie exterior lisa y que sean toroidales o esféricas.
- 60 55 Se sabe que durante la formación de un sol de titania se peptiza la suspensión. Esto se lleva a cabo mediante el uso de ácido, especialmente un ácido monoprótico fuerte, por ejemplo un ácido monoprótico que tiene un pKa menor o igual a -1,0, especialmente uno que tiene un pKa menor o igual a -1,5, y en una modalidad que tiene un pKa menor o igual a -1,74.
- 65 60 Los ejemplos de ácidos que se pueden usar para la peptización incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido nítrico. Se usa preferentemente ácido clorhídrico.
- 65 Por lo tanto, en una modalidad de la floculación controlada de la presente invención, esta etapa de peptización se puede llevar a cabo de manera controlada de manera que el pH se ajuste para estar más cerca del punto

isoeléctrico o para estar lejos del punto isoeléctrico.

Floculación controlada mediante control del punto isoeléctrico

- 5 Cuando el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂, se puede controlar el punto isoeléctrico de la titania con el fin de afectar el grado de floculación en el sol de titania. Esta floculación controlada mediante control del punto isoeléctrico es una característica opcional del proceso del primer aspecto de la invención.
- 10 Mediante el uso de esta característica, el nano sol de titania que se usa en el proceso se flocula, de manera que el sol provisto para el secado se flocula hasta el grado que se desea. La floculación puede ocurrir durante la formación del sol o después de su formación. Sin embargo, el sol previsto para el secado debe estar floculado.
- 15 Como se analiza más abajo, la floculación se puede monitorear para controlar el tamaño de los poros y/o el área superficial específica y/o la forma de las partículas de titania secas resultantes.
- 15 El punto isoeléctrico se puede ajustar para que esté más cerca del pH de la suspensión/sol, de modo que haya un mayor grado de floculación, o el punto isoeléctrico se puede ajustar para que esté más lejos del pH de la suspensión/sol, de modo que haya un menor grado de floculación.
- 20 El punto isoeléctrico normalmente está a un pH de 5 a 6. Sin embargo, este punto isoeléctrico se puede ajustar, por ejemplo, mediante la adición de un dispersante, que puede aumentar o disminuir el punto isoeléctrico.
- 25 Es posible que el punto isoeléctrico se ajuste antes, durante o después de la etapa de peptización de la formación del sol. En una modalidad, este ajuste se puede llevar a cabo en la etapa de peptización de la formación del sol.
- 25 Cuando el punto isoeléctrico se ajusta para estar cerca del pH, la suspensión está menos dispersa (más floculada). Esto conduce a tamaños de poros más grandes. También da lugar a partículas que tienen una superficie exterior rugosa y que parecen "esponjosas".
- 30 Por lo tanto, puede ser que en una modalidad el punto isoeléctrico se ajuste para estar dentro de 3 unidades de pH del pH, preferentemente dentro de 2,5 unidades de pH, con mayor preferencia dentro de 2 unidades de pH, por ejemplo dentro de 1,5 unidades, y con la máxima preferencia dentro de 1 unidad de pH del pH, para obtener tamaños de poro más grandes y/o para obtener partículas que tengan una superficie exterior rugosa y que parezcan "esponjosas".
- 35 Cuando el punto isoeléctrico se ajusta para estar alejado del pH, la suspensión está más dispersa (menos floculada). Esto conduce a tamaños de poros más pequeños. También conduce a partículas que tienen una superficie exterior lisa y que son toroidales o esféricas.
- 40 Por lo tanto, puede ser que en una modalidad el punto isoeléctrico se ajuste para que sea 3 unidades de pH o más del pH, preferentemente 3,5 unidades de pH o más del pH, con mayor preferencia 4 unidades de pH o más del pH, y con la máxima preferencia 4,5 unidades de pH o más, tal como 5 unidades o más, o 5,5 unidades o más, del pH, para obtener tamaños de poro más pequeños y/o para obtener partículas que tengan una superficie exterior lisa y que sean toroidales o esféricas.
- 45 En una modalidad, la floculación controlada se logra al poner en contacto el nano sol de titania con un dispersante.
- 50 El dispersante puede comprender adecuadamente uno o más materiales dispersantes que se seleccionan entre: ácidos carboxílicos solubles en agua, sales solubles en agua de ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos solubles en agua, sales solubles en agua de ácidos policarboxílicos, fosfatos y silicatos.
- 55 En una modalidad, el ácido carboxílico soluble en agua es un ácido α-hidroxi carboxílico. El ácido α-hidroxi carboxílico puede comprender uno, dos o tres grupos de ácido carboxílico. Ejemplos de ácido α-hidroxi carboxílico que se pueden usar son el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido mandélico y el ácido cítrico.
- 60 En otra modalidad, el ácido carboxílico soluble en agua es un ácido β-hidroxi carboxílico.
- 60 El ácido policarboxílico soluble en agua puede ser un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico.
- 65 En general, el ácido cítrico puede ser una opción preferida debido a su bajo costo y fácil disponibilidad.
- 65 El dispersante se añadirá al sol en un nivel tal que se logre el ajuste que se desea del punto isoeléctrico y, por lo tanto, se produzca más o menos floculación. Una mayor floculación conducirá a un mayor tamaño de las partículas floculadas.

En una modalidad, el dispersante se añade al sol en una cantidad de 0,1 a 15 % en peso, tal como de 0,2 a 12 % en peso o de 0,5 a 10 % en peso.

5 En general, la suspensión tendrá un pH cercano al punto isoeléctrico natural y, por lo tanto, el uso de una baja cantidad de dispersante asegura que haya cercanía entre el punto isoeléctrico y el pH. Esto produce tamaños de poro más grandes y áreas superficiales específicas más altas para las partículas de titania. Por ejemplo, la cantidad de dispersante puede ser de 0,1 a 5 % en peso, tal como de 0,3 a 4 % en peso o de 0,5 a 3 % en peso, por ejemplo de 1 a 2,5 % en peso.

10 Por el contrario, el uso de una mayor cantidad de dispersante garantiza que haya una mayor brecha entre el punto isoeléctrico y el pH. Esto produce tamaños de poro más pequeños y áreas superficiales específicas más bajas para las partículas de titania. Por ejemplo, la cantidad de dispersante puede ser de 6 a 15 % en peso, tal como de 7 a 13 % en peso o de 8 a 12 % en peso, por ejemplo aproximadamente de 9 a 10 % en peso.

15 Secado controlado durante la preparación de partículas de titania secas a partir de un sol de titania

20 En el proceso del primer aspecto de la invención que se reivindica, la forma de las partículas de titania secas se controlan al aplicar los siguientes criterios: el sol de titania se seca mediante la aplicación de calor y se usa secado por pulverización y la temperatura que se usa durante la etapa de secado por pulverización se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C, de manera que la forma de las partículas de titania secas se controlan mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más alta para obtener partículas toroidales y mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más baja para obtener partículas con forma más esférica.

25 En el proceso de la presente invención, una vez que se proporciona un sol floculado adecuado, el sol se somete a un proceso de secado.

30 En el primer aspecto, se controla la temperatura que se usa durante la etapa de secado para controlar la morfología de las partículas de titania secas resultantes. Específicamente, se controla la temperatura para controlar la forma de las partículas de titania secas resultantes.

35 Una temperatura de secado más alta da como resultado partículas toroidales (en forma de rosquilla) y una temperatura de secado más baja da como resultado partículas con forma más esférica.

40 En el primer aspecto, la temperatura de secado es de 50 a 350 °C, tal como de 75 a 325 °C, o de 100 a 300 °C.

45 El uso de una temperatura de secado más baja da como resultado partículas con forma más esférica. Por ejemplo, la temperatura de secado puede ser de 50 a 150 °C, tal como de 75 a 140 °C, o de 100 a 125 °C.

50 El uso de una temperatura de secado más alta da como resultado partículas con forma más toroidal. Por ejemplo, la temperatura de secado puede ser de 160 a 350 °C, tal como de 200 a 300 °C, o de 220 a 280 °C.

55 El proceso de secado que se usa en la invención que se reivindica es el secado por pulverización.

60 El sol secado puede tener en una modalidad un contenido de sólidos de entre 1 % al 35 % en peso/peso, por ejemplo, de entre 2 al 25 % en peso/peso o de entre 5 al 20 % en peso/peso o de entre 10 al 18 % en peso/peso.

Etapas opcionales

65 Es posible que las partículas de titania se laven, pero esto no es esencial. Si se lavan las partículas, es posible que el lavado se realice para reducir el nivel de sales y con ello la conductividad. En una modalidad, se realiza un lavado para obtener una conductividad inferior a 2 mS/cm.

70 A medida que se reduce el nivel de sal (y por lo tanto la conductividad), el blindaje de las cargas disminuye, lo que permite que se expresen fuerzas repulsivas y, en consecuencia, se permite una libre reconfiguración de las partículas y un empaquetamiento más compacto. Esto significa que se puede lograr una mayor área superficial. Además, el comportamiento gelificante del sol parece que se reduce cuando disminuye la conductividad y pueden ser posibles mayores concentraciones de partículas en el sol.

75 En otra modalidad, sin embargo, las partículas no se lavan.

Componentes opcionales

80 En dependencia del uso final previsto de la titania, otros componentes también pueden estar presentes durante su fabricación. Estos se pueden, por ejemplo, incorporar al sol antes de que éste se seque.

85 En una modalidad, se incluyen uno o más componentes catalíticos activos, tales como tungsteno o vanadio, durante

la fabricación de las partículas de titania. Esto hace que el producto sea adecuado para unidades de reducción catalítica, como las unidades SCR (reducción catalítica selectiva) para aplicaciones automotrices y estáticas.

- 5 En otra modalidad, uno o más componentes estabilizadores térmicos, tales como sílice, ceria o lantana, se incluyen durante la fabricación de las partículas de titania. Estos ayudan a garantizar que se puedan mantener grandes áreas superficiales específicas cuando el producto se usa en aplicaciones donde existen temperaturas elevadas.
- 10 En otra modalidad, se pueden usar uno o más agentes de plantillas, tales como nanoesferas de látex de poliestireno (PSL). Se puede mezclar PSL o cualquier otro agente de plantillas con el sol antes de teñir. La partícula resultante se puede someter a un tratamiento térmico adicional para eliminar el agente de plantilla y formar partículas altamente porosas. Los agentes de plantilla son conocidos por los expertos en la técnica y el uso de agentes de plantillas se analiza, por ejemplo, en el documento de Nandiyanto y otros, Chemical Engineering Journal 152 (2009) 293-296.
- 15 Mediante el uso de uno o más agentes de formación de plantillas, los productos que se obtienen mediante la invención se pueden proporcionar con un mayor nivel de poros internos.

Usos

- 20 La presente invención se puede usar para fabricar partículas de titania adecuadas para su uso en numerosas aplicaciones, como se describe más abajo. En dependencia del uso previsto, el experto en la técnica podrá identificar las características morfológicas que se desean de la titania, por ejemplo, en términos de tamaño de los poros y/o forma de partícula, y luego podrá controlar el método de fabricación como se describió anteriormente para obtener dichas características deseadas.
- 25 Un uso preferido de las partículas es en la fabricación de productos catalizadores, por ejemplo, las partículas se pueden usar como soporte de catalizador, pero también se contemplan otros usos finales adecuados, como se analiza más abajo.

30 Catalizadores de emisiones

- 35 Las partículas de titania se pueden producir de una manera que dé lugar a poros de gran tamaño y, por lo tanto, a áreas superficiales elevadas, cuando se prevén usos finales que impliquen proporcionar titania como soporte catalítico, como en relación con los catalizadores de emisiones.
- 40 Las partículas de titania se pueden usar como portadoras de catalizadores que se usan para reducir o eliminar gases nocivos antes de liberarlos a la atmósfera. Los ejemplos de usos incluyen aplicaciones en sistemas viales móviles (como automóviles, motocicletas y camiones); aplicaciones móviles no viales (como ferrocarriles y marinas) y aplicaciones estáticas (como centrales eléctricas e incineradores de desechos).
- 45 Los catalizadores que se pueden proporcionar a las partículas de titania incluyen el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio, el platino, el osmio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, la plata, el vanadio, el tungsteno, el cromo y el molibdeno. En estos campos se tienden a preferir el platino, el paladio y el vanadio. Estos catalizadores pueden convertir óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y óxidos de azufre en sustancias menos nocivas. El tungsteno también se usa, especialmente en la reducción catalítica selectiva.

- 50 La reducción catalítica selectiva (SCR) de gases a base de nitrógeno es posible en presencia de amoníaco. Estos gases basados en nitrógeno incluyen óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido nitroso (N₂O); estos tienen efectos perjudiciales para el medio ambiente, ya que contribuyen al ozono troposférico, la generación de lluvia ácida y el calentamiento global. También causan y/o agravan problemas médicos, como problemas respiratorios.

- 55 La eliminación de estos gases se puede lograr haciendo pasar los gases de emisión junto con amoníaco sobre un catalizador, como platino o vanadio.
- 60 Para lograr altas eficiencias, se requiere una gran área superficial que permita un contacto máximo del gas con la unidad de área del catalizador. La titania, la alúmina y las zeolitas son portadores catalíticos comunes que pueden proporcionar esta gran área superficial.

- 65 Existen dos procesos principales de fabricación: i) panal de cerámica extruido hecho de titania, alúmina o zeolitas, con los catalizadores activos mezclados en el portador antes de la extrusión y ii) un panal de cerámica o metal, que luego se sumerge en una suspensión que contiene titania y los catalizadores activos, que luego se seca; esto se conoce como recubrimiento por inmersión.

- En una modalidad, la titania porosa catalítica está presente sobre un soporte. Algunos ejemplos de materiales de soporte incluyen vidrio, cerámica, metal, plástico, cemento, hormigón, asfalto, textiles y papel. El soporte puede ser poroso o no poroso. Los ejemplos de soportes porosos incluyen una estera de fibras, una zeolita o una película

porosa. El término "sobre un soporte" se refiere a la titania porosa catalítica que se proporciona sobre al menos una porción de una superficie del soporte. Si el soporte es poroso, el término "sobre un soporte" incluye además la posibilidad de que haya titania porosa catalítica dentro de algunos o todos los poros del soporte.

- 5 En una modalidad, las partículas de titania se pueden usar como portador o capa de recubrimiento para unidades de reducción catalítica selectiva. En tal modalidad, será deseable preparar partículas de titania que tengan poros de gran tamaño, porque entonces la titania porosa impartirá una gran área superficial.
- 10 En una de dichas modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de modo que tengan una forma toroidal porque esta forma se puede prestar a una mejor permeabilidad cuando se usa en aplicaciones tales como unidades de reducción catalítica selectiva (SCR) para aplicaciones automotrices y estáticas.
- 15 En otra modalidad, al preparar las partículas, el sol de titania se puede mezclar con catalizadores activos antes del secado por pulverización. En tal modalidad, será deseable preparar partículas de titania que tengan poros de gran tamaño, porque entonces la titania porosa impartirá una gran área superficial. Esto dará como resultado un material poroso de gran área superficial que tiene actividad catalítica. Entre estos catalizadores activos se incluyen el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio, el platino, el osmio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, la plata, el tungsteno, el vanadio, el cromo y el molibdeno.
- 20 En otra modalidad más, se preparan partículas de titania que tienen poros de gran tamaño, porque entonces la titania porosa impartirá una gran área superficial, y el sol de titania se mezcla con compuestos antes del secado por pulverización que ayudan a mantener su gran área superficial cuando se expone a temperaturas elevadas. Con respecto a esto, se sabe que la titania se usa para extrusiones cerámicas o como recubrimiento por inmersión puede ser propenso a una reducción del área superficial como resultado de las elevadas temperaturas a las que funcionan los catalizadores. Este efecto se puede mitigar mediante el uso de ciertos compuestos. Estos compuestos incluyen óxido de tungsteno (vi) de un precursor como metatungstato de amonio o paratungstato de amonio, óxido de lantano de un precursor como nitrato de lantano hexahidrato, óxido de cerio de un precursor como nitrato de cerio hexahidrato y sílice de un precursor como ácido silícico. Se pueden usar uno o más de estos compuestos. Estos compuestos se pueden añadir al sol antes del secado por pulverización. Estos se pueden incorporar inmediatamente antes del secado por pulverización o se pueden agregar durante partes del proceso de sulfato. Por ejemplo, el metatungstato de amonio se puede incorporar en la etapa de precipitación del proceso de sulfato.
- 30 Otra modalidad es el uso de titania porosa en la fabricación de unidades combinadas de filtro de partículas diesel (DPF)/SCR. En un esfuerzo por reducir el tamaño de la unidad, manteniendo la eficacia, los fabricantes están intentando combinar estas dos unidades dentro de los sistemas de control de emisiones. Sin embargo, mediante el uso de titania convencional como filtro, se producirá un aumento de la contrapresión debido a la baja porosidad de la estructura. El uso de titania porosa permitirá un flujo de gas a través del filtro con contrapresión reducida pero mantendrá una buena relación de contacto entre gas y sólido.
- 35 40 En una modalidad de la invención, las partículas de titania se pueden preparar de manera que tengan una forma toroidal porque esta forma ofrece una permeabilidad mejorada para el flujo de gas (DPF) así como también un área superficial específica mejorada para la reducción catalítica selectiva (SCR).
- 45 Además, la titania se puede recubrir con sílice o similar para proporcionar una estabilidad térmica mejorada.
- 50 Catálisis química
- 55 Las partículas de titania se pueden producir de manera que den lugar a poros de gran tamaño y, por lo tanto, a áreas superficiales elevadas. Esto puede ser beneficioso cuando se prevén usos finales que impliquen proporcionar titania como soporte catalítico, como en relación con los catalizadores químicos.
- 60 Los ejemplos incluyen la desulfurización de gases en la industria petrolera mediante el proceso Claus, de manera que las perlas de titania porosas actúan como catalizador para promover la hidrólisis del sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono a sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Se sabe que la titania proporciona una velocidad de conversión mejorada en comparación con los catalizadores basados en alúmina. En una modalidad, la titania porosa impartirá un mejor contacto entre el gas y el sólido y así mejorará los procesos de catálisis química como el proceso Claus.
- 65 En otra modalidad, la titania porosa se puede mezclar con un aglutinante y extruir para crear gránulos de titania de gran área superficial para su uso como catalizador químico o soporte de catalizador químico.
- 70 En otra modalidad más, las perlas o el producto extrudido de titania porosa se pueden someter a un proceso de impregnación, de manera que promotores catalíticos tales como el molibdeno, el níquel, el cobalto, etc. o una mezcla de los mismos, se pueden impregnar en los poros de la titania porosa.
- 75 En otra modalidad, se puede usar la adición de un estabilizador térmico (tal como metatungstato de amonio o

paratungstate de amonio, óxido de lantano de un precursor tal como nitrato de lantano hexahidratado, óxido de cerio de un precursor tal como nitrato de cerio hexahidratado y sílice de un precursor tal como ácido silílico) para mejorar el rendimiento del catalizador manteniendo un área superficial BET alta a temperaturas elevadas.

5 Modalidades fotocatalíticas - autolimpiantes, antibacterianas, purificadoras del aire

Las partículas de titania se pueden producir de manera que den lugar a poros de gran tamaño y, por lo tanto, a áreas superficiales elevadas. Esto puede ser beneficioso cuando se prevén usos finales catalíticos, como en relación con la fotocatálisis.

10 Es bien sabido que el TiO₂ es un fotocatalizador eficiente y benigno. Los fotones con una energía mayor o igual a la banda prohibida de TiO₂ (3,2 eV para la fase anatasa) que inciden en un cristal de TiO₂, energizan un electrón que a su vez salta de la banda de valencia a una banda de conducción desocupada. Esto produce pares de electrones en la banda de conducción y huecos de electrones positivos en la banda de valencia. Estos a su vez pueden reaccionar con O₂ para formar el radical hidroxilo de O₂^{·-} y con H₂O para formar el radical hidroxilo OH respectivamente. Estos radicales son extremadamente reactivos y degradarán la materia orgánica.

15 En una modalidad, se puede proporcionar una titania porosa con una gran área superficial, ya que esto dará como resultado más pares de electrones y huecos en la superficie y, por lo tanto, será más fotocatalítico. Se puede usar con fines de autolimpieza cuando se incorpora a materiales como los recubrimientos exteriores, el hormigón, las baldosas, las fascias de cerámica extruida, los plásticos, los textiles, etc.

20 En otra modalidad, se puede proporcionar un material de titania que sea poroso pero que no sea de tamaño nanométrico (por ejemplo, con un tamaño de partícula de 1 micras o más), lo que dará como resultado un menor grado de dispersión de luz/índice de refracción más bajo, lo que permitirá que la titania porosa se use para autolimpieza en sistemas coloreados mientras que tiene una resistencia de tinte menor en comparación con la titania pigmentaria.

25 En otra modalidad, se pueden añadir dopantes durante la producción de las partículas de titania. Esto conduce a mejoras adicionales en la eficacia catalítica en la titania porosa. Adicionalmente, ciertos dopantes pueden alterar la banda prohibida y, por lo tanto, pueden alterar la capacidad de respuesta del catalizador a diferentes longitudes de onda de luz. Los ejemplos de dopantes incluyen i) metales nobles: el oro, el níquel, el nitrógeno, el paladio, el platino, el rodio, la plata, el estaño y el vanadio, ii) metales catiónicos: el aluminio, el cerio, el cromo, el cobalto, el cobre, el erbio, el europio, el gadolíno, el hierro, el lantano, el manganeso, el molibdeno, el neodimio, el níquel, el osmio, el praseodimio, el renio, el rutenio, el samario, el vanadio y el zinc y iii) no metales aniónicos: el carbono, el flúor, el nitrógeno, el fósforo y el azufre.

30 En una modalidad, la titania porosa catalítica se puede mezclar con un fluido reactivo e irradiar con luz visible para proporcionar una reacción química de uno o más componentes del fluido reactivo. Luego, la titania porosa catalítica se puede recuperar del fluido y reciclar para su uso en otra porción del fluido reactivo. La titania porosa catalítica se puede usar en lugar de catalizadores metálicos generales como el cobalto, el níquel, el cobre, el oro, el iridio, el lantano, el níquel, el osmio, el platino, el paladio, el rodio, el rutenio, la plata, el estroncio, el ítrio, el zirconio y el estaño.

35 En otra modalidad, la titania porosa catalítica está presente sobre un soporte, y el fluido reactivo puede fluir en contacto con el soporte y la composición, y cuando se irradia con luz, proporciona una reacción química de uno o más componentes del fluido reactivo. En esta configuración, la titania porosa catalítica se puede exponer a una corriente constante de fluido y no requiere la separación de la titania porosa catalítica del fluido después de que se realiza la reacción. Por ejemplo, se puede aplicar una titania porosa catalítica a un soporte, por ejemplo un sistema de escape de un automóvil, donde el sistema de escape ha sido equipado con una fuente de luz visible o ultravioleta, como una fuente de luz de fibra óptica o una fuente de luz LED. La irradiación de la titania porosa catalítica durante el funcionamiento del motor del automóvil puede proporcionar la degradación de los compuestos orgánicos y otros contaminantes generados en el motor en sustancias ambientalmente aceptables.

40 En otra modalidad, la titania porosa catalítica puede estar presente en una superficie que está en contacto con diversos contaminantes o contaminantes ambientales, tales como suciedad, grasa y otros contaminantes y contaminantes orgánicos e inorgánicos. La titania porosa catalítica, opcionalmente en forma de una formulación que comprende la titania porosa catalítica, se aplica a la superficie y la superficie se irradia con luz UV/visible mientras los contaminantes o contaminantes entran en contacto con la superficie. Al ser expuesta a la luz UV/visible, la superficie se vuelve "autolimpiante" porque degrada o inactiva los contaminantes o contaminantes. Por ejemplo, el vidrio autolimpiante puede tener un recubrimiento transparente o translúcido de titania porosa catalítica que se aplica en uno o ambos lados del vidrio. Los contaminantes que entran en contacto con el vidrio se pueden degradar cuando éste se expone a la luz ultravioleta/visible.

45 En otra modalidad, la titania porosa catalítica puede estar presente en una superficie que está expuesta a microbios (como bacterias y hongos) y/o virus. Al ser expuesta a la luz ultravioleta/visible, dicha superficie puede ser una

- "superficie desinfectante" porque destruye o inactiva los microbios y/o virus presentes en la superficie. Por ejemplo, las superficies en entornos residenciales, comerciales u hospitalarios pueden tener un recubrimiento de titania porosa catalítica al aplicar sobre la superficie. Los microbios y/o virus que entran en contacto con la superficie se pueden destruir o inactivar cuando la superficie se expone a la luz ultravioleta/visible. Entre los ejemplos de superficies que se pueden transformar en superficies desinfectantes se incluyen las encimeras, los pisos, las paredes, las manijas, los interruptores, las perillas, los teclados, los teléfonos, los bastidores de cama y las superficies de instrumentos médicos.
- La titania porosa catalítica también se puede aplicar a una superficie para proporcionar una desinfección temporal de la superficie. Por ejemplo, la titania porosa catalítica se puede introducir en una composición de limpieza. La composición limpiadora puede estar en forma de líquido, espuma o loción. La aplicación de la composición limpiadora a una superficie, seguida de la exposición de la superficie a la luz UV/visible, puede provocar la destrucción o inactivación de microbios o virus presentes en la superficie. Estas composiciones de limpieza se pueden formular para su uso sobre la piel para proporcionar un producto para el cuidado personal desinfectante.
- En otra modalidad más, la titania porosa catalítica se puede usar en materiales compuestos, que se incluyen los compuestos de polímeros, las telas y los materiales no tejidos. Por ejemplo, la titania porosa catalítica se puede incorporar junto con fibras en tejidos textiles. Estos tejidos pueden permitir la degradación de contaminantes en contacto con la tela cuando se exponen a la luz UV/visible, dando como resultado telas autolimpiantes y/o autodesinfectantes.
- La titania porosa catalítica también se puede usar para la purificación del aire y/o del agua. Por ejemplo, la titania porosa catalítica se puede mezclar con aire o agua contaminados e irradiar con luz UV/visible. Los contaminantes en el aire o el agua se pueden degradar en sustancias volátiles o que se separan más fácilmente del aire o del agua. Por ejemplo, los contaminantes que contienen sustancias orgánicas y sustancias halogenadas se pueden degradar en dióxido de carbono e iones haluro, que luego se pueden separar del aire o del agua. En el caso de la purificación del aire, la degradación de contaminantes como NO y NO₂ ya sea de forma individual o colectiva, los COV también pueden dar como resultado un aire más limpio y el control de los olores en el aire.
- Liberación de fármacos
- En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de manera que sean huecas, o porosas con poros de gran tamaño, o esféricas con superficies muy rugosas. Estas partículas de titania se pueden usar como portadoras en un sistema de suministro de fármacos, de manera que el ingrediente activo se impregna en la partícula hueca o en los poros de la partícula altamente porosa.
- Las partículas porosas de baja densidad son ideales para el suministro de fármacos por vía pulmonar debido a su forma aerodinámica que da lugar a una buena dispersabilidad pulmonar.
- En otra modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de manera que sean huecas, o porosas con poros de gran tamaño, o esféricas con superficies altamente rugosas, y estas partículas se impregnan con un ingrediente activo y luego se recubren con un recubrimiento degradable, de manera que el recubrimiento se degrada después del suministro, por ejemplo, al tracto gastrointestinal. Los tipos de suministro incluyen liberación inmediata, 32hermo-sensible y liberación controlada.
- Otra modalidad implica la preparación de partículas de titania con poros de gran tamaño en un método mediante el cual también hay impregnación de magnetita, u otra sustancia detectable, en la titania porosa. Alternativamente, se preparan partículas de titania con gran tamaño de poros, seguido de la encapsulación de magnetita (u otra sustancia detectable) mediante secado por pulverización del sol de titania con la magnetita u otra sustancia detectable. Las partículas que se preparan de esta manera son adecuadas para su uso como sondas intravasculares para fines de diagnóstico, tales como la obtención de imágenes.
- Otra modalidad implica la preparación de partículas de titania con gran tamaño de poros y/o partículas de titania huecas y/o partículas de titania esféricas altamente rugosas, en un método mediante el cual también hay impregnación de sustancia(s) activa(s) en la titania de superficie hueca/porosa/rugosa. Estas partículas se pueden emplear como sistema de suministro de fármacos tanto para objetivos activos como pasivos.
- Empaque biodegradable
- En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de manera que sean huecas, o porosas con poros de gran tamaño, o esféricas con superficies muy rugosas. Estas partículas de titania se pueden usar como medio para biodegradar empaques después de un período de tiempo predeterminado.
- Esto implica encapsular la partícula con un compuesto que se degradará fotocatalíticamente durante un período de tiempo predeterminado. Con el tiempo, dicha partícula comenzará a degradar fotocatalíticamente el empaque en el que está incorporada.

Dopaje Nb para recubrimientos conductores

En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de manera que sean huecas o porosas con poros de gran tamaño. Estas partículas de titania pueden estar dopadas con niobio. En consecuencia, se puede modificar la naturaleza semiconductora de la titania, de modo que las partículas se conviertan en conductores. Las partículas se pueden luego usar en recubrimientos conductores.

En este sentido, es posible crear recubrimientos conductores que se basan en dichas partículas dopadas para su uso en pantallas de visualización o diodos orgánicos emisores de luz. Las partículas de titanio porosas o huecas que tienen un tamaño de partícula relativamente grande (superior al tamaño nanométrico, por ejemplo, 1 micras de diámetro o más) exhiben un menor grado de dispersión de luz en comparación con la titania que se fabrica por sus propiedades pigmentarias. Como resultado, es posible crear un recubrimiento transparente que se puede usar con fines de exhibición.

En una modalidad, se producen partículas de titania porosas o huecas mediante el proceso de la invención y que han sido dopadas con niobio durante el proceso de producción. Estos presentan transparencia y conductividad y se pueden usar en aplicaciones tales como equipos de pantalla de visualización o diodos orgánicos emisores de luz.

Células solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño y de modo que tengan un área superficial alta.

Las propiedades semiconductoras de la titania, en combinación con su gran área superficial y estructura altamente porosa, significa que estas partículas se pueden usar como películas semiconductoras en DSSC (células solares sensibilizadas por colorante).

Por ejemplo, se produce una corriente eléctrica cuando las moléculas de tinte se excitan mediante la exposición a la luz. Las moléculas de tinte excitadas transfieren electrones a la banda de conducción del material de la titania, que conduce los electrones a un colector de corriente conectado a un circuito eléctrico con una carga. La estructura altamente porosa de la titania proporciona una gran área superficial y, por lo tanto, un alto nivel de absorción de moléculas de tinte en la estructura porosa de la titania, lo que da como resultado una mayor eficiencia celular.

En una modalidad adicional, el material de titania poroso se puede usar como película semiconductora en un DSSC flexible. El curado a baja temperatura es posible gracias a los contactos mejorados de las partículas primarias en las partículas agregadas, lo que da como resultado una conductividad eléctrica efectiva a través de las partículas. Por ejemplo, se puede crear un DSSC sobre un sustrato de plástico flexible que requiere temperaturas de curado bajas.

En otra modalidad más, se puede añadir un colorante sensibilizador para su uso en DSSC a la estructura porosa de la titania durante la fabricación de la titania o después de que obtenga la titania seca. Por lo tanto, el material se suministraría precargado con tinte, eliminando así el largo proceso de teñir el electrodo al fabricar DSSC. Esto reduciría tanto el tiempo como la complejidad de la producción de DSSC y potencialmente aumentaría la absorción del tinte en el material catalítico, aumentando así la eficiencia potencial de la celda.

En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con un tamaño de poros controlado.

En aplicaciones DSSC puede ser útil que las partículas de titania tengan sus estructuras de poros específicamente "ajustadas" para el uso final. En las aplicaciones DSSC, el TiO₂ tiene tinte adsorbido en su superficie y cuanto más tinte sea accesible al electrolito, más esté en contacto con el TiO₂, mejor será la transferencia de electrones. Por lo tanto, al ajustar el sistema de poros (por ejemplo, en términos de número de poros, tamaño de los poros), se puede mejorar la eficiencia potencial de la célula solar.

Protección UV

En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño y de modo que tengan un área superficial alta. Preferentemente, las partículas son más grandes que el tamaño nanométrico, por ejemplo, 1 micras de diámetro o más. Las partículas de titania de acuerdo con el segundo aspecto de la invención tienen un diámetro, medido mediante el uso de difracción láser, de entre 2 µm a 30 µm.

Debido a que estas partículas tienen un tamaño de partícula relativamente grande, junto con la naturaleza porosa altamente estructurada, similar a la de un aerogel, las partículas tendrán un índice de refracción bajo. Por lo tanto, las partículas se pueden usar para proporcionar a un material, por ejemplo un recubrimiento, con propiedades de protección UV. El material puede ser transparente.

En una de esas modalidades, se puede aplicar a la titania porosa un recubrimiento de sílice; esto fijaría la fotoactividad del TiO₂, y por lo tanto constituyen un excelente producto para la protección UV.

5 Estas partículas se podrían usar en productos para el cuidado personal y formulaciones cosméticas, como protectores solares, humectantes, bases de color, lápices labiales, bálsamos labiales, productos para el cuidado de los pies y ungüentos. Estas partículas también se podrían usar en recubrimientos y formulaciones de mampostería, como en recubrimientos de automóviles, recubrimientos de madera, recubrimientos de edificios, recubrimientos de vidrio, pisos, superficies de piscinas y recubrimientos de cemento u hormigón.

10 En una modalidad, las partículas de titania porosa se podrían recubrir con sílice para proporcionar un protector UV efectivo para su uso en plásticos. Por ejemplo, las partículas recubiertas de sílice se podrían incorporar a un polímero, como contenedores de plástico, marcos de ventanas, revestimientos de edificios o similares, y podrían proporcionar protección al polímero contra la luz UV. Esto conduciría a una mayor durabilidad y vida útil de los plásticos expuestos a la luz UV.

15 15 En otra modalidad, las partículas pueden estar encapsuladas en sílice, por ejemplo, un sol de sílice nano estable se puede mezclar con el sol de TiOz antes del secado. Luego, la mezcla se secaría por pulverización en condiciones que favorezcan la encapsulación; esto daría como resultado una perla de titania encapsulada en sílice, debido a que las nanopartículas de sílice más pequeñas migran al borde exterior de la gota en el proceso de secado por pulverización. Esto proporcionaría una partícula completamente encapsulada en sílice y, por lo tanto, proporcionaría una partícula con propiedades efectivas de protección UV que se podría usar en cualquier situación donde se requiera un recubrimiento protector UV.

20 25 En otras modalidades, el material de titania poroso se puede dopar con metales, tales como Fe, Cr, Mn, Ce, Ni, Cu, Sn, Al, Pb, Ag, Zr, Zn, Co, Mo y W, o no metales tales como B, C, N, P, As, S, Se, Te, F, Cl, Br e I. El dopaje con estos elementos puede provocar un aumento de las propiedades catalíticas y/o una disminución de las propiedades catalíticas; por lo tanto, es posible aumentar las propiedades de protección UV. Por ejemplo, se puede usar una coprecipitación para dopar metales de transición en la red de dióxido de titanio, de manera que se añada un dopante al licor de sulfato de titanio; que luego se precipita dando como resultado titania dopada. Esto mejoraría la protección UV debido a un cambio en el intervalo de banda para reducir la fotocatálisis.

30 35 En una modalidad adicional, la titania porosa puede estar sujeta a calcinación; esto convierte la estructura cristalina de la estructura de anatasa a la estructura de rutilo. Esto hace que las partículas sean menos fotoactivas, ya que la estructura rutilo del dióxido de titanio es menos fotoactiva que la de la forma anatasa. Por supuesto, las partículas de titania rutilada también se pueden preparar en el sol en primer lugar. El uso de titania rutilada puede ser útil en aplicaciones de protección UV como las mencionadas anteriormente.

CICP (pigmentos coloreados inorgánicos complejos)

40 45 En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño y de modo que tengan un área superficial alta.

Este material de titania poroso se puede usar como base para materiales CICP, debido a su naturaleza altamente porosa y su gran área superficial.

50 55 60 Por ejemplo, la base de dióxido de titanio se puede combinar con uno o más iones metálicos, tales como el antimonio, el cromo, el níquel, el manganeso, el hierro, el niobio, el estaño, el tungsteno, el vanadio, el zinc o el cobalto. A continuación, la mezcla se puede calentar para obtener pigmentos muy coloridos y de gran cromatismo.

División del agua

En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño.

65 En una de esas modalidades, el material de titanio poroso se puede usar como material catalítico para la producción de hidrógeno y oxígeno a través de la división del agua.

Por ejemplo, el agua que contiene la composición catalítica se puede descomponer en hidrógeno y oxígeno mediante fotocatálisis cuando el agua se irradia con luz UV/visible. Alternativamente, esta descomposición se puede llevar a cabo en una celda fotoquímica que tenga un fotoánodo que contiene un óxido cuaternario. El uso de una celda photoelectroquímica tiene la ventaja de que puede proporcionar la recolección separada de hidrógeno y oxígeno de la celda.

Baterías de iones de litio

65 En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño.

En una de esas modalidades, el material de titanio poroso se puede usar como electrodo en una batería de iones de litio, debido a su naturaleza altamente porosa y a los buenos contactos entre partículas en la partícula agregada. Esto proporciona un transporte eficiente de iones de litio y una relación de intercambio iónico favorecida, lo que resulta en un alto valor de capacidad de carga/descarga y buenas características cinéticas. También hay menos problemas de seguridad que con el uso de baterías convencionales con electrodos negativos de carbono.

5

Sensores

10 En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño y de modo que tengan un área superficial alta.

En tal modalidad, las propiedades semiconductoras y catalíticas de la titania se pueden usar para detectar gases. Por lo tanto, las partículas de titania se pueden usar como material sensor.

15 El proceso de detección es principalmente un proceso superficial entre la superficie del TiO₂ y las moléculas de gas; por lo tanto, las partículas porosas resultan excelentes candidatas, debido a su estructura altamente porosa y a su gran área superficial.

20 El dióxido de titanio se puede usar como sensor de gas porque la conductividad eléctrica del dióxido de titanio puede cambiar en dependencia de la composición química del entorno. La resistencia eléctrica de las partículas de titania (o de un material que contenga las partículas de titania) se puede medir en un entorno y comparar con la resistencia eléctrica en un entorno de control. La diferencia entre la resistencia medida y la resistencia de control puede estar correlacionada con la cantidad y/o identidad de un gas en el ambiente.

25 Entre los ejemplos de gases que se pueden identificar y/o medir se incluyen el hidrógeno, el monóxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el agua, la acetona, el etanol y el metanol. Ciertos sensores de gas basados en dióxido de titanio se pueden usar a bajas temperaturas, mientras que otros son adecuados para temperaturas elevadas.

30 En una modalidad adicional, el titanio poroso se puede dopar con metales tales como Al, Pd, Pt, Nb, Cr, Pt, Ta, K y La; esto mejorará la selectividad y sensibilidad de las partículas de titania porosa para su uso como analizador de gases.

Celdas de combustible

35 En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño y de modo que tengan un área superficial alta.

40 En una de estas modalidades, debido a la gran área superficial y sus propiedades semiconductoras, las partículas de titania porosas se pueden usar como soporte de catalizador en una celda de combustible, especialmente en celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC).

45 Una PEMFC funciona mediante el uso de un combustible (generalmente hidrógeno, pero en algunos casos compuestos orgánicos como el metanol). La pila de combustible consta de un ánodo, un cátodo y un electrolito. El ánodo está formado por un catalizador (normalmente platino) que oxida el combustible. Las partículas cargadas positivamente viajan a través de una membrana electrolítica de polímero, mientras que los electrones cargados negativamente deben pasar por un circuito externo hasta el cátodo, lo que genera electricidad. El cátodo también consta de un catalizador (normalmente platino) para reducir las partículas cargadas positivamente a H₂O.

50 Los catalizadores de platino normalmente están soportados sobre un soporte de carbono poroso; sin embargo, las partículas de titania porosas fabricadas mediante el proceso de la invención demostrarían ser un medio de soporte efectivo, debido a su gran área superficial y excelentes propiedades de transferencia de electrones. También tendrán una estabilidad mejorada en comparación con los soportes de carbono.

Purificación de agua

55 En una modalidad, las partículas de titania se pueden preparar de acuerdo con la invención de modo que sean porosas con poros de gran tamaño y de modo que tengan un área superficial alta. Preferentemente, las partículas son más grandes que el tamaño nanométrico, por ejemplo, 1 micras de diámetro o más. Las partículas de titania de acuerdo con el segundo aspecto de la invención tienen un diámetro, medido mediante el uso de difracción láser, de entre 2 µm a 30 µm.

60 En una de estas modalidades, el producto altamente poroso con una gran área superficial y un gran tamaño de partícula, en combinación con su composición catalítica, significa que las partículas de titania porosas se pueden usar en el campo de la purificación de agua. Por lo tanto, las partículas de titania se pueden usar como material de purificación de agua.

65

Por ejemplo, las partículas de titania se pueden mezclar con agua contaminada e irradiar con luz ultravioleta/visible. Los contaminantes del agua se pueden degradar en sustancias volátiles o que se separan más fácilmente del agua. Por ejemplo, los contaminantes que contienen sustancias orgánicas y sustancias halogenadas se pueden degradar en dióxido de carbono e iones haluro, que luego se pueden separar del agua.

5 Actualmente surgen problemas con el uso de nanopartículas de dióxido de titanio; el problema radica en separar las nanopartículas del agua. Sin embargo, las partículas de titania porosas que se fabrican de acuerdo con el proceso de la invención pueden tener un tamaño de partícula superior al nanométrico, por lo que filtrar las partículas de TiO₂ del agua será más fácil y efectivo.

10 Sin embargo, las partículas aún exhiben las propiedades beneficiosas de la nanotitania, como una gran área superficial y alta actividad fotocatalítica. Por lo tanto, las partículas son tan efectivas, si no más, que las nanopartículas de dióxido de titanio.

15 En una de dichas modalidades, las partículas de titania porosa se pueden dopar con metales, tales como Fe, Cr, Mn, Ce, Ni, Cu, Sn, Al, Pb, Ag, Zr, Zn, Co, Mo y W, o no metales tales como B, C, N, P, As, S, Se, Te, F, Cl, Br e I. Este dopaje provoca un cambio en el intervalo de banda y, por lo tanto, un aumento de las propiedades fotocatalíticas, aumentando así la eficacia de su uso en sistemas de purificación de agua.

20 La invención se describirá a continuación, de forma no limitativa, con referencia a los siguientes ejemplos y figuras.

Breve descripción de las figuras

25 La Figura 1 es una imagen que se obtuvo por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas del producto que se obtuvo en el Ejemplo 2.

La Figura 2a es una imagen que se obtuvo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las partículas del producto que se obtuvo mediante el uso de un 6 % de nucleación en la precipitación en el Ejemplo 3.

30 Las Figuras 2b-2f son imágenes que se obtuvieron mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las micelas que se producen por precipitación de sulfato a niveles de nucleación de 6 %, 2 %, 1 %, 0,5 % y 0,1 %, respectivamente, en el Ejemplo 3.

Las Figuras 3a-3e son imágenes que se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de los productos que se obtuvieron en el Ejemplo 4 a valores de pH de 5,5, 4,5, 3,25, 2 y 1,5, respectivamente.

35 La Figura 4a es una imagen que se obtuvo por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas del producto que se obtuvo en el Ejemplo 6 preparado mediante el uso de un 15 % de sílice como dopante.

La Figura 4b es una imagen que se obtuvo por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas del producto que se obtuvo en el Ejemplo 6 preparado mediante el uso de un 10 % de WOs como dopante.

40 Las Figuras 5a-5d son imágenes que se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de los productos secos que se obtuvieron en el Ejemplo 7 para un sol que tiene 1 % de sólidos a temperaturas de entrada del secador de 110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, respectivamente.

Las Figuras 6a-6d son imágenes que se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de los productos secos que se obtuvieron en el Ejemplo 7 para un sol que tiene 10 % de sólidos a temperaturas de entrada del secador de 110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, respectivamente.

45 Las Figuras 7a-7d son imágenes que se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de los productos secos que se obtuvieron en el Ejemplo 7 para un sol que tiene 17 % de sólidos a temperaturas de entrada del secador de 110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, respectivamente.

Ejemplos

50 Ejemplo 1

Se obtuvo un sol de titania anatasa concentrado mediante una precipitación nucleada al 6 % que se llevó a cabo de acuerdo con el método del documento WO2011/033286. Las muestras del sol se secaron térmicamente a (a) 105 °C y (b) 200 °C.

Las áreas superficiales específicas de cada una de las muestras secas se probaron mediante el uso del método BET.

	Muestra	Muestra secada térmicamente	
		105 °C	200 °C
	Área superficial específica BET (m ² /g)	280,9	311,2

65 Cuando se repitió aplicando una temperatura de secado más alta, las partículas tenían una forma más toroidal y un área superficial específica mayor.

Ejemplo 2

Se preparó un sol de titania concentrado mediante el uso de núcleos de rutilo de Scarlino limpios (lavados sin sales, 0,5 mS/cm). El sol se produjo según el método descrito en el documento WO2011/033286. Con respecto a esto, los núcleos de Scarlino lavados se peptizaron a pH 1,5, se añadió ácido cítrico al 10 %, se añadió MIPA para llevar el pH a 8 y luego se lavaron las partículas a <2 mS/cm.

Luego, el sol concentrado se secó por pulverización al 17 % a 110 °C mediante el uso de un secador por pulverización de laboratorio Lab Plant Super 7.

El área superficial específica de la muestra se comprobó mediante el uso del método BET. El tamaño y el volumen de los poros se midieron mediante porosimetría de mercurio e isotermas de nitrógeno.

15	BET SSA (m^2/g)	87,52
	Tamaño de poro grande del Mercurio (μm)	1,7018
	Tamaño de poro pequeño del Mercurio (nm)	23,1
	Tamaño de poro grande del Nitrógeno (nm)	40,65
	Tamaño de poro pequeño del Nitrógeno (nm)	1,4
20	Volumen de poro de mercurio (cm^3/g)	0,36
	Volumen de poros de nitrógeno (cm^3/g)	0,31

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de las partículas del producto que se obtuvo. La imagen que se obtuvo se muestra en la Figura 1.

Cuando se repite el experimento aplicando una temperatura de secado más alta, las partículas adquieren una forma más toroidal y tienen una mayor área superficial específica.

Por tanto, la invención se aplica tanto al material rutilo así como también a la anatasa.

Ejemplo 3

Se obtuvieron varios productos diferentes de sol de titania concentrados mediante precipitación que se llevó a cabo de acuerdo con el método del documento WO2011/033286. Estos se obtuvieron mediante el uso de diferentes niveles de nucleación en la precipitación. Uno tuvo una precipitación nucleada del 1 %, otro tuvo una precipitación nucleada del 2 % y otro tuvo una precipitación nucleada del 6 %.

Muestras de cada producto se secaron por pulverización mediante el uso de un secador por pulverización de laboratorio LabPlant SD-05.

Las áreas superficiales específicas de cada una de las muestras secas se probaron mediante el uso del método BET.

El tamaño de los poros se midió mediante porosimetría de mercurio, mediante el uso de un porosímetro Micromeritics AutoPore IV.

% de Nucleación en la precipitación	1	2	6
BET SSA (m^2/g)	219,8	269,1	314,5
Tamaño de los poros (nm)	9,5	6,7	4,3

Se puede observar que mediante el uso de un nivel de nucleación más bajo, el tamaño de los poros (diámetro) fue mayor.

Esto confirma lo que los presentes inventores han determinado, específicamente, que al controlar el grado de nucleación, y por lo tanto al controlar el tamaño de las micelas, se puede controlar el tamaño de los poros en las partículas de titania resultantes, dando lugar a niveles de nucleación más bajos a tamaños de poros más grandes en las partículas de titania resultantes.

En consecuencia, se puede obtener un conjunto deseado de propiedades en el producto final mediante un control adecuado de los parámetros en el proceso de fabricación de la titania.

También se realizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener imágenes de las partículas del producto que se obtuvo mediante el uso de nucleación al 6 % en la precipitación. La imagen que se obtuvo se muestra en la Figura 2a.

Luego se realizó una microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener imágenes de las micelas

producidas por la precipitación de sulfato a niveles de nucleación de 6 %, 2 %, 1 %, 0,5 % y 0,1 %. Las imágenes que se obtuvieron se muestran en las Figuras 2b-2f respectivamente.

5 Se puede observar que se pueden obtener tamaños de micelas de hasta 150 nm o más con un nivel de nucleación del 0,1 % o inferior. Al aumentar el nivel de nucleación el tamaño de las micelas disminuye. De esta forma se puede controlar el tamaño de las micelas. Como consecuencia de ello, se puede controlar el tamaño de los poros en las partículas de titania resultantes.

10 Como se discutió anteriormente, los presentes inventores han determinado que al controlar el tamaño de las micelas se puede controlar el tamaño de los poros en las partículas de titania resultantes, dando lugar a micelas más grandes en tamaños de poros más grandes en las partículas de titania resultantes.

15 En consecuencia, se puede obtener un conjunto deseado de propiedades en el producto final mediante un control adecuado de los parámetros en el proceso de fabricación de la titania.

Ejemplo 4

20 Se obtuvo una gama de suspensiones concentradas por precipitación de Mecklenberg, de acuerdo con el método del documento WO2011/033286. Se usó un nivel de nucleación del 6 % en la precipitación. Las suspensiones de titania se peptizaron con un agente peptizante para lograr varios niveles de pH (1,5, 2, 3,25, 4,5 y 5,5). Se usó ácido clorhídrico como agente peptizante.

25 El tamaño de floculación de las suspensiones se determinó mediante el uso del método de sedimentación por rayos X en una máquina Brookhaven (Centrífuga de Disco de Rayos X BI-XDC).

pH de la peptización	5,5	4,5	3,25	2	1,5
Tamaño del producto floculado en suspensión (nm)	1319	962	957	33	14

30 Se puede observar que a un pH cercano al punto isoeléctrico (pH 5-6) hay más floculación y la suspensión está menos dispersa.

35 Esto conduce a tamaños de poros más grandes. También da lugar a partículas que tienen una superficie exterior rugosa y que parecen "esponjosas". Esto se ilustró mediante el uso de microscopía electrónica de barrido.

40 Con respecto a esto, se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de las partículas del producto que se obtuvo. Las imágenes que se obtuvieron se muestran en las Figuras 3a-e. La Figura 3a es pH 5,5, la Figura 3b es pH 4,5, la Figura 3c es pH 3,25, la Figura 3d es pH 2, y la Figura 3e es pH 1,5.

45 Se puede observar que a un pH más cercano al punto isoeléctrico (pH 5-6), se obtienen tamaños de poro más grandes y las partículas tienen una superficie exterior rugosa y parecen "esponjosas". A medida que el pH se aleja del punto isoeléctrico, se obtienen tamaños de poro más pequeños y las partículas tienen una superficie exterior más lisa y son toroidales o esféricas.

Ejemplo 5

50 Se preparó una gama de soles concentrados mediante precipitación de Mecklenberg, de acuerdo con el método del documento WO2011/033286. Se usó un nivel de nucleación del 1,8 % en la precipitación, se efectuó la peptización a pH 1,5 y se añadió ácido cítrico (dispersante).

55 Los soles se prepararon con distintos niveles de ácido cítrico (1 %, 2,3 %, 3 % y 10 %) como dispersante, para obtener una gama de soles con diferentes grados de floculación. Subsecuentemente, se añadió MIPA para llevar el pH a 8. Luego, las partículas se dejaron sin lavar o se lavaron (para obtener una conductividad de <2 mS/cm). Luego, los soles se secaron por pulverización mediante el uso de un secador por pulverización de laboratorio LabPlant Super 7.

60 Luego se analizaron las muestras secas para determinar el área superficial mediante el método BET y la porosidad mediante porosimetría de mercurio e isotermas de nitrógeno.

Nivel de ácido cítrico (%)	1	2,3	3	10
Conductividad (mS/cm)	20,6	21,1	19,8	20,6
BET SSA (m ² /g)	177,8	179,9	136	75,4
Tamaño de poro grande del Mercurio (μm)	2,599	1,9317	2,2885	1,5703
Tamaño de poro pequeño del Mercurio (nm)	14,2	14,2	13,1	11,2
Tamaño de poro grande del Nitrógeno (nm)	39,6	42,5	33,5	26,5
Tamaño de poro pequeño del Nitrógeno (nm)	0,67	0,67	0,66	0,64

5	Nivel de ácido cítrico (%)	1	2,3	3	10
	Conductividad (mS/cm)	<2	<2	<2	<2
	BET SSA (m ² /g)	248,8	254,1	258	239,6
	Tamaño de poro grande del Mercurio (μm)	1,8142	1,6069	1,59	1,9178
	Tamaño de poro pequeño del Mercurio (nm)	14,9	13,2	11,4	8,9
	Tamaño de poro grande del Nitrógeno (nm)	33,5	26,7	21,1	14,8
	Tamaño de poro pequeño del nitrógeno (nm)	0,81	0,54	0,54	0,56

10 Cuando se usaron menores cantidades de dispersante, el punto isoeléctrico estuvo más cerca del pH de la suspensión. Esto dio como resultado que la suspensión estuviera menos dispersa.

15 De los resultados se desprende que este uso de menores cantidades de dispersante (1 % y 2,3 %) conduce a grandes áreas superficiales, tanto en los productos lavados como en los sin lavar. El uso de menores cantidades de dispersante (1 % y 2,3 %) también conduce a tamaños de poro más grandes en las partículas, tanto en los productos lavados como sin lavar.

Los resultados de porosidad muestran tres regiones de tamaño de poros distintas:

- 20 • >1 μm = cavidades entre partículas
• 5-20 nm = los poros dentro de las partículas (entre las micelas)
• ~0,6 nm = poros dentro de las micelas.

25 El lavado de las partículas reduce el nivel de sal y por tanto la conductividad. A medida que se reduce el nivel de sal (y, por lo tanto, la conductividad), hay menos cargas presentes que provocan repulsión entre partículas y, por lo tanto, las partículas se pueden empaquetar más estrechamente. Además, quedan huecos que antes estaban llenos por sales. Esto significa que se puede lograr una mayor área superficial.

30 Además, el comportamiento gelificante del sol parece que se reduce cuando disminuye la conductividad y pueden ser posibles mayores concentraciones de partículas en el sol.

Ejemplo 6

35 Se preparó una gama de soles mediante el uso de un proceso Blumenfeld con una relación de gotas de 70:30 y un tiempo de gota de 10 minutos para obtener un tamaño de micela modal de 23 nm. Se preparó un sol según el método estándar descrito en el documento WO2011/033286. Otro sol se dopó con 10 % de WO₃ en forma de metatungstato de amonio en la precipitación, y luego se procesó de acuerdo con el método descrito en el documento WO2011/033286. Se preparó un sol final con 10 % de sílice añadido en forma de ácido silícico; este se agregó después de la etapa de peptización, haciendo pasar silicato de sodio a través de una columna de intercambio iónico para producir ácido silícico, después de esto el sol se preparó como en el documento WO2011/033286.

40 Luego, los soles se secaron por pulverización mediante el uso de un secador por pulverización de laboratorio Lab Plant Super 7.

45 Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de las partículas de los productos dopados que se obtuvieron. Las imágenes que se obtuvieron se muestran en las Figuras 4a-b. La Figura 4a es 15 % de sílice, la Figura 4b es 10 % de WO₃.

50 Luego, las muestras de titania porosa secada por pulverización se calcinaron a 500 °C durante 5 horas, 1 día, 3 días y 7 días. Luego se midieron las áreas superficiales específicas de las muestras calcinadas mediante el método BET.

	Variante	BET SSA después de la calcinación a 500 °C (m ² /g)				
		Control	5 h	1 día	3 días	7 días
55	Estándar	301,3	84,8	77,7	70,5	65,3
	Estándar + 10 % de WO ₃	257,7	113,6	112,5	102,0	100,4
	Estándar + 15 % de SiO ₂	278,1	265,2	262,8	257,2	255,4

60 Se puede observar que el uso de dopantes da lugar a una mejor estabilidad térmica. En particular, el uso del dopante SiO₂ produce un producto en el que las partículas son suficientemente estables para retener sus grandes áreas superficiales incluso después de una calcinación a alta temperatura durante períodos prolongados de tiempo.

Ejemplo 7

65 Se preparó una gama de soles mediante el método de Mecklenberg con un nivel de nucleación del 6 % en la precipitación. Los soles se prepararon de la manera estándar y se diluyeron a diferentes niveles para dar soles con un intervalo de contenido de sólidos (1 %, 10 %, 17 % y 25 % en peso/peso de sólidos).

Luego, los soles se secaron mediante un secador por pulverización de laboratorio Lab Plant y se midió el tamaño de partícula mediante el método de difracción láser mediante el uso de un instrumento MasterSizer de Malvern Instruments Ltd.

5	Concentración de la alimentación del secador (% en peso/peso)	1 %	10 %	17 %	25 %
	Tamaño de partícula (μm) Malvern	3,05	6,75	8,59	10,17

Por lo tanto, se puede ver que el tamaño de partícula se puede monitorear al controlar el contenido de sólidos de la alimentación del secador por pulverización, y que un mayor contenido de sólidos produce partículas más grandes.

10 Se modificó la temperatura de entrada al secador (110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C) para evaluar el efecto de esta temperatura de secado en soles con 1 % de sólidos, 10 % de sólidos y 17 % de sólidos.

15 Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de las partículas de los productos secos que se obtuvieron. Las imágenes que se obtuvieron se muestran en las figuras 5a-d (1 % de sólidos), las figuras 6a-d (10 % de sólidos) y en las figuras 7a-d (17 % de sólidos).

20 En cada caso, la imagen a es después del secado a 110 °C, la imagen b es después del secado a 150 °C, la imagen c es después del secado a 200 °C y la imagen d es después del secado a 250 °C.

25 Por lo tanto, se puede ver que la forma de la partícula se puede controlar a través de la temperatura de entrada del secador por pulverización. Una temperatura de entrada más baja produce partículas más esféricas (que pueden ser huecas), mientras que una temperatura más alta conduce a la formación de partículas toroidales (en forma de rosquilla).

Ejemplo 8

30 Se obtuvo un sol de titania concentrado por precipitación que se llevó a cabo de acuerdo con el método del documento WO2011/033286.

35 Las muestras que se usaron procedían de una precipitación de Mecklenburg nucleada al 6 %, que había sido peptizada a pH 1,5, que se añadió con ácido cítrico al 10 %, y se neutralizó con MIPA y se lavó con CFF a <2 mS/cm.

40 El sol se secó por pulverización mediante el uso de un secador por pulverización Lab Plant Super 7 a escala de laboratorio, para formar partículas esféricas porosas. El sol tenía una concentración de sólidos del 17 % en peso/peso y se secó por pulverización a una temperatura de 110 °C.

45 Luego las partículas secas se dispersaron en agua a una concentración de 100 g/l.

50 Luego, la dispersión resultante se molvió durante 30 minutos mediante el uso de un mezclador Silverson de alto cizallamiento. El tamaño de partícula se midió mediante el uso de un instrumento de difracción láser MasterSizer de Malvern Instruments Ltd. Las mediciones se tomaron antes de la molienda (0 minutos), durante la molienda (a los 10 minutos y 20 minutos) y después de la molienda (a los 30 minutos).

45	Tiempo de molienda	0 min	10 min	20 min	30 min
	d(v,0,1) μm	2,24	1,99	1,95	1,98
	d(v, 0,5) μm	6,55	6,09	5,98	5,79
	d(4, 3) (μm)	8,05	6,89	6,55	6,18
	d(v, 0,9) μm	14,64	12,64	11,9	10,81
50	Tamaño de partícula modal μm	7,99	7,15	7,13	7,02

55 Esto demuestra que las partículas que se obtuvieron son muy estables bajo elevadas fuerzas de cizallamiento.

60 Luego se repitió el experimento pero las partículas secadas por pulverización se trajeron térmicamente a 500 °C durante 7 días antes de la molienda, con el fin de evaluar si la estabilidad de las partículas aún se mantenía después del tratamiento térmico.

65 Nuevamente, el tamaño de partícula se midió mediante el uso de un instrumento de difracción láser MasterSizer de Malvern Instruments Ltd. Las mediciones se tomaron antes de la molienda (0 minutos), durante la molienda (a los 10 minutos y 20 minutos) y después de la molienda (a los 30 minutos).

65	Tiempo de molienda	0 min	10 min	20 min	30 min
	d(v,0,1) μm	2,64	2,96	2,34	2,30
	d(v, 0,5) μm	6,64	7,46	6,01	5,78

d(4, 3) (μm)	8,03	8,85	6,95	6,65
d(v, 0,9) μm	14,70	16,02	11,85	11,32
Tamaño de partícula modal μm	7,92	9,16	7,05	6,94

5 Se puede observar que las partículas permanecen muy estables bajo altas fuerzas de cizallamiento incluso después del tratamiento térmico.

10 La estabilidad de la mezcla a alto cizallamiento es un predictor importante de robustez e indicaría una buena resistencia a las tensiones mecánicas, que incluyen las fuerzas de compresión como las que se dan dentro de las instalaciones de catalizadores. Esta robustez puede ser importante, por ejemplo, en usos finales que se relacionan con la catálisis, y especialmente cuando se requiere extrusión en la fabricación del producto catalizador, como en SCR y SCR/DPF combinados.

15 Ejemplo 9

15 Los datos de Blaine, que comparan partículas toroidales que se obtuvieron mediante la invención y partículas esféricas que se obtuvieron mediante la invención, se obtuvieron mediante una prueba que se realizó de acuerdo con BS4359: Parte 2: 1982.

20 Ambas muestras se obtuvieron del ejemplo 7.

La muestra toroidal fue una que había sido secada por pulverización a una concentración de 10 % en peso/peso de sólidos y secada por pulverización a 250 °C (es decir, el producto que se muestra en la Figura 6d).

25 La muestra esférica fue una que se había secado por pulverización a una concentración de 10 % en peso/peso de sólidos y se había secado por pulverización a 110 °C (es decir, el producto que se muestra en la Figura 6a).

Muestra	Toroidal	Esférico
Porosidad de Blaine	0,720	0,688
Prueba de Blaine - cm^2/g	21 180	19 869
SG (Picnómetro) - g/cm^3	3,08	2,98

30 Se puede observar que las partículas toroidales que se obtuvieron mediante la invención tienen una porosidad mejorada en comparación con las partículas esféricas que se obtuvieron mediante la invención.

35 Esto demuestra que el proceso de la invención se puede llevar a cabo de manera que se garantice que se obtengan partículas con forma toroidal cuando se prevén aplicaciones finales que requieran una buena permeabilidad. Este podría ser el caso, por ejemplo, en usos finales como SCR y SCR/DPF combinados.

40 Ejemplo 10

45 Los productos de sol de titania concentrados se obtuvieron por precipitación que se llevó a cabo de acuerdo con el método del documento WO2011/033286. Estos se obtuvieron a través del método Blumenfeld mediante el uso de diferentes relaciones de gotas. Cada uno tenía un tiempo de caída de 10 minutos.

45 El tamaño de las micelas de los soles de titania se midió mediante un analizador de tamaño de partícula de centrífuga de disco CPS.

50 Muestras de cada producto se secaron por pulverización mediante el uso de un secador por pulverización de laboratorio LabPlant SD-05. Las áreas superficiales específicas de cada una de las muestras secas se probaron mediante el uso del método BET. El tamaño de los poros se midió mediante porosimetría de mercurio, mediante el uso de un porosímetro Micromeritics AutoPore IV.

55 En estos experimentos se observó que al alterar la relación de gotas, se puede controlar el tamaño de las micelas y, a su vez, se puede controlar el tamaño de los poros. Con respecto a esto, a medida que la relación de gotas aumentó de 70:30 a 90:10, el tamaño de las micelas aumentó, el tamaño de los poros aumentó y el área superficial disminuyó.

Relación de gotas	90:10	70:30
Tamaño de la micela (nm)	56,7	22,1
Tamaño de los poros (nm)	23,4	3,6
SSA (m^2/g)	170,1	295,1

60 65 Los resultados expuestos en la tabla anterior ilustran claramente que alterar la relación de gotas tiene un efecto significativo: cambiar la relación de gotas de 90:10 a 70:30 disminuye el tamaño de la micela en un factor de más de

2,5 y, por lo tanto, da lugar a tamaños de poro significativamente más pequeños y, por lo tanto, a valores de área superficial específica mayores.

- 5 En consecuencia, se puede obtener un conjunto deseado de propiedades en el producto final mediante un control adecuado de los parámetros en el proceso de fabricación de la titania. Por ejemplo, si se desean tamaños de poro más pequeños (y un SSA más alto) en el producto, se puede seleccionar una relación de gotas más baja.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de partículas de titania con una morfología deseada, el proceso comprende:
 - 5 proporcionar un sol de titania;
y luego
secar el sol para proporcionar partículas de titania secas;
 - 10 caracterizado porque:
la forma de las partículas de titania secas se controla al aplicar los siguientes criterios:
el sol de titania se seca mediante la aplicación de calor y se usa secado por pulverización y la temperatura que se usa durante la etapa de secado por pulverización se controla para que esté en el intervalo de 50 a 350 °C,
de manera que la forma de las partículas de titania secas se controlan mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más alta para obtener partículas toroidales y mediante el uso de una temperatura de secado por pulverización más baja para obtener partículas con forma más esférica.
 - 15
 - 20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tamaño de los poros de las partículas de titania secas se controla al aplicar los siguientes criterios:
el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ que se obtiene mediante el uso de una etapa de precipitación en un proceso de sulfato, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla para que esté en el intervalo de 10 a 150 nm,
de manera que el tamaño de los poros de las partículas de titania secas se controla mediante el uso de micelas más grandes para obtener tamaños de poro más grandes y mediante el uso de micelas más pequeñas para obtener tamaños de poro más pequeños.
 - 25
 - 30 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla para que esté en el intervalo de 20 a 50 nm.
 - 35 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla mediante el uso de una precipitación de Mecklemburg con un nivel de nucleación en el intervalo de 6 a 8 % en peso.
 - 40 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el tamaño de las micelas que se forman durante la precipitación se controla mediante el uso de una precipitación de Blumenfeld con una relación de gotas de 50:50 a 75:25.
 - 45 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la temperatura que se usa durante la etapa de secado se controla para que esté en el intervalo de 50 a 150 °C.
 - 50 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde la morfología de las partículas de titania secas se controla además mediante:
 - (i) el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ y cuyo pH se controla para que sea 3 unidades de pH o más desde el punto isoeléctrico de la titania, mediante la adición de un agente peptizante, con el fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania; o
 - (ii) el sol de titania se produce a partir de una suspensión que contiene TiO₂ y cuyo punto isoeléctrico se ajusta a 3 unidades de pH o más del pH de la suspensión, mediante la adición de un dispersante, a fin de reducir el grado de floculación en el sol de titania.
 - 55 8. Titania en forma de partículas que se pueden obtener mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde las partículas tienen cada una superficie exterior convexa continua, que es de forma esférica o de forma toroidal,
 - en donde las partículas tienen un diámetro, medido mediante el uso de difracción láser, de entre 2 µm y 30 µm, en donde el tamaño de partícula es un valor medio ponderal geométrico,
en donde las partículas tienen un área superficial específica BET de 50 m²/g o más, y
en donde las partículas son porosas, con diámetros de poro, medidos mediante el uso de porosimetría de mercurio, que son mayores que 2 nm.
 - 60 9. Las partículas de titania de acuerdo con la reivindicación 8, en donde las partículas:
 - a) tienen un diámetro, medido mediante el uso de difracción láser, de 20 µm o menos, por ejemplo de 2 a 20 µm, en donde el tamaño de partícula es un valor medio ponderal geométrico; y/o
 - b) tener un área superficial específica BET de 80 m²/g o más, por ejemplo de 80 a 320 m²/g.
 - 65 10. El uso de las partículas de titania de acuerdo con la reivindicación 8 o reivindicación 9 como un catalizador o

como un soporte catalítico, por ejemplo en una aplicación que se selecciona del grupo que consiste en: catálisis de emisiones; catálisis de reacciones químicas industriales; y fotocatálisis.

5 11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde las partículas se usan como un catalizador o como un soporte catalítico en una aplicación que se selecciona del grupo que consiste en: reducción catalítica selectiva de gases a base de nitrógeno; desulfuración de gases en la industria del petróleo mediante el proceso Claus; y limpieza, purificación o desinfección fotocatalítica, en donde opcionalmente las partículas se usan como un soporte catalítico en la reducción catalítica selectiva de gases a base de nitrógeno.

10 12. Un proceso para preparar un producto catalizador soportado, el proceso comprende las etapas de:

15 – proporcionar partículas de titania secas de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9;
– mezclar las partículas con material catalizador activo, por ejemplo en donde el material catalizador activo es uno o más catalizadores activos que se seleccionan del grupo que consiste en: el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio, el platino, el osmio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, la plata, el vanadio, el tungsteno, el cromo y el molibdeno, y sus combinaciones, opcionalmente en donde el material catalizador activo se selecciona del grupo que consiste en el platino, el paladio, el vanadio y el tungsteno;

20 – extruir la mezcla bajo presión, a través de troqueles de extrusión, para producir un producto catalizador soportado.

20 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en donde el proceso también incluye la etapa de mezclar las partículas con otros materiales portadores o de soporte y/o materiales aglutinantes antes de la etapa de extrusión.

25 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13 en donde las partículas de titania están recubiertas con sílice.

30 15. Un producto catalizador soportado que comprende un soporte de titania y material catalizador activo, en donde el material catalizador activo está soportado por el soporte de titania y en donde el producto catalizador soportado se puede obtener mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

35

40

45

50

55

60

65

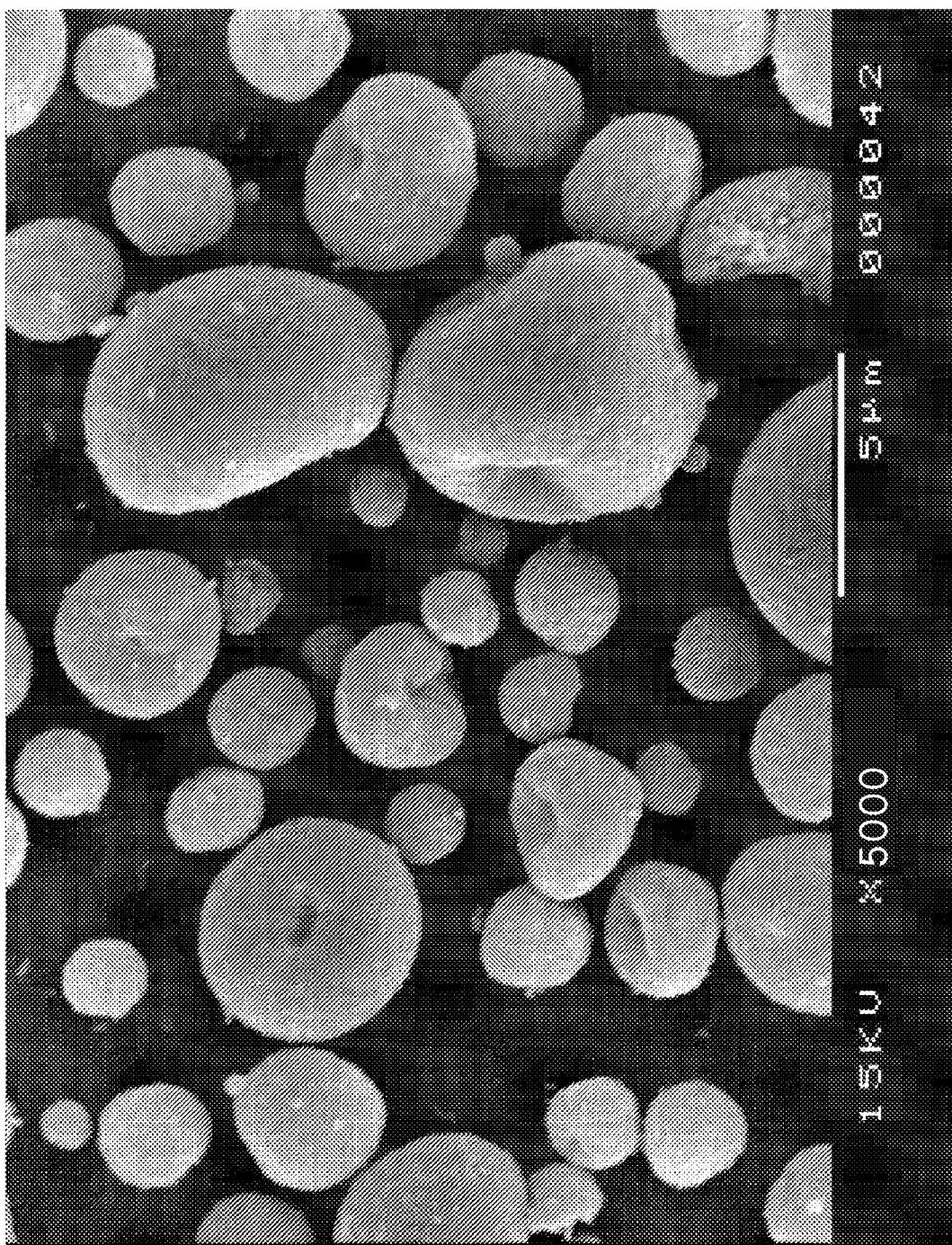


Figura 1

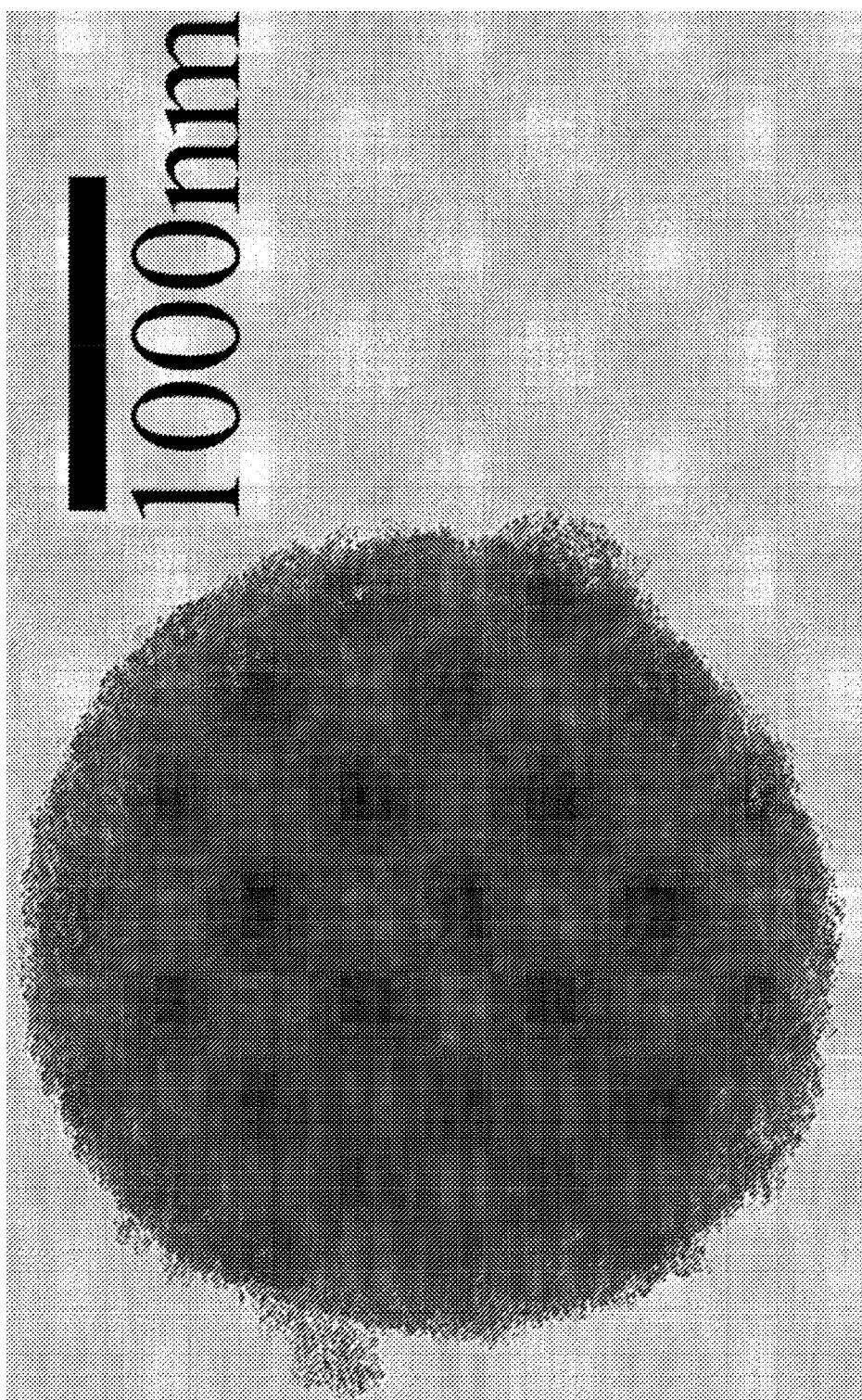


Figura 2a

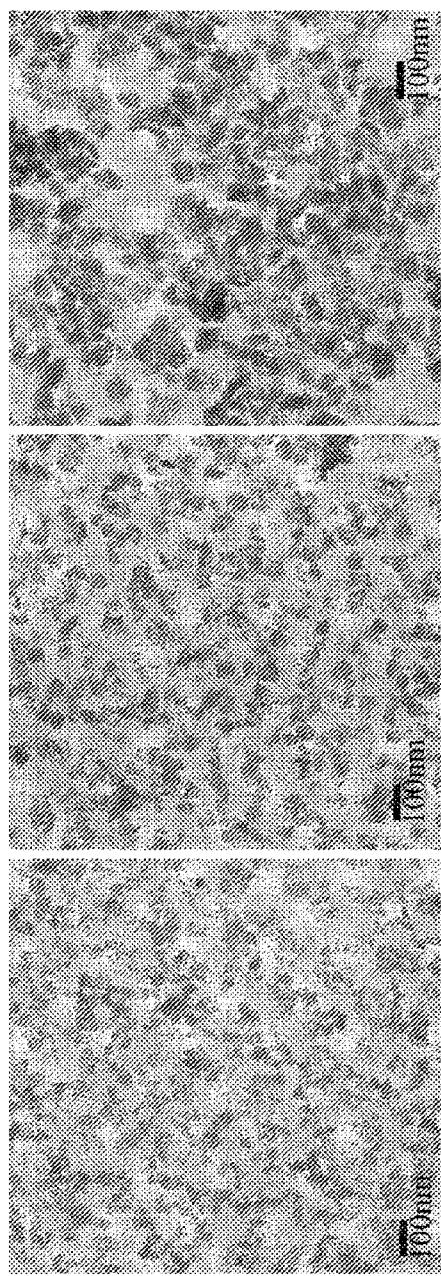


Figura 2b
Figura 2c



Figura 2d
Figura 2e

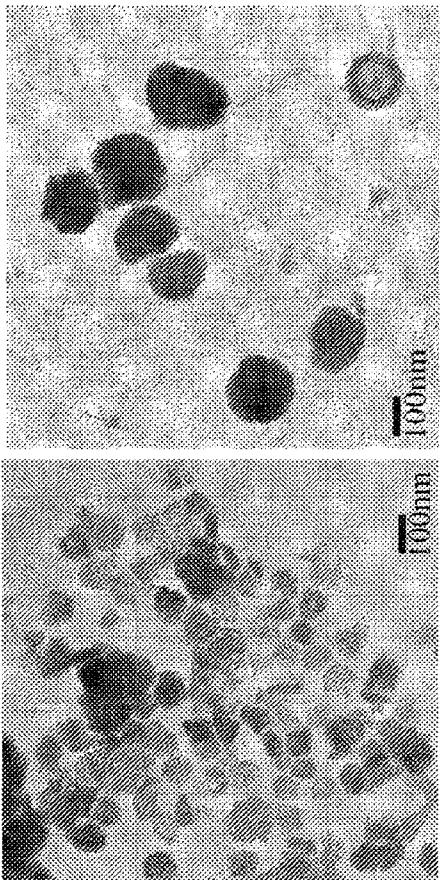


Figura 2f

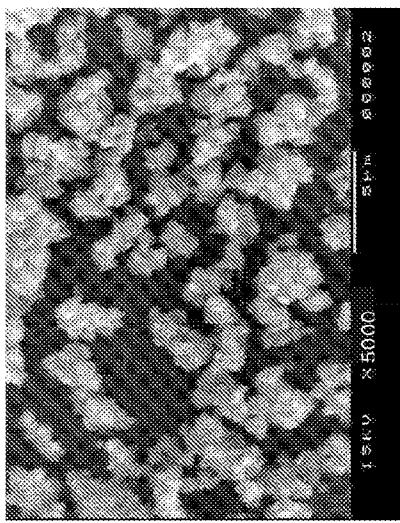


Figura 3a

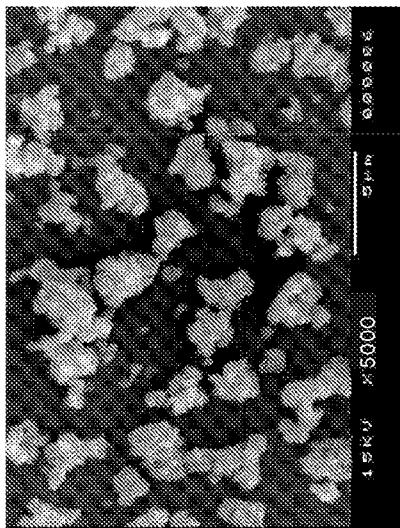


Figura 3b

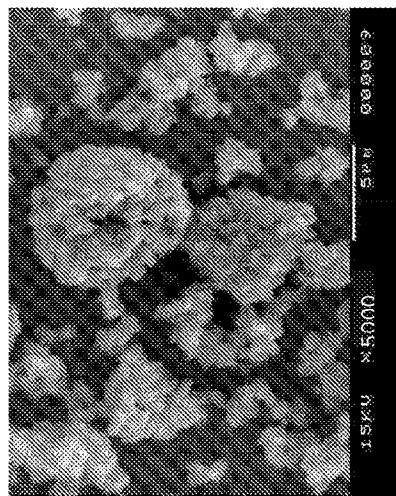


Figura 3c

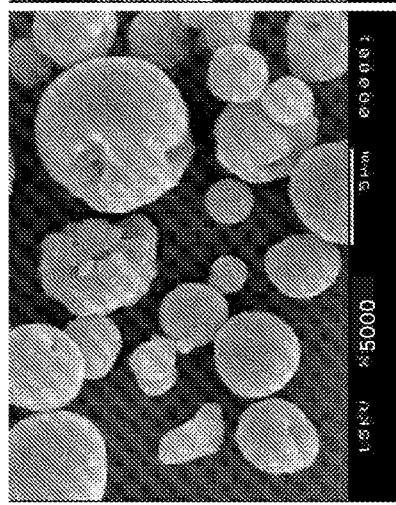


Figura 3d

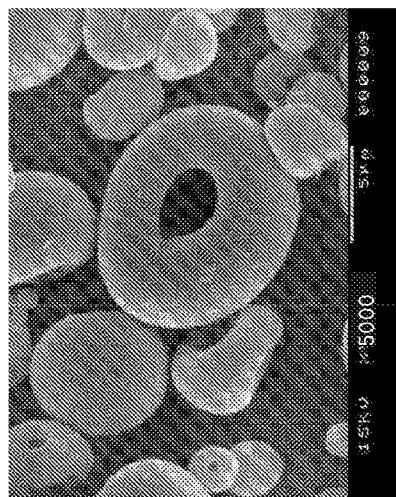


Figura 3e

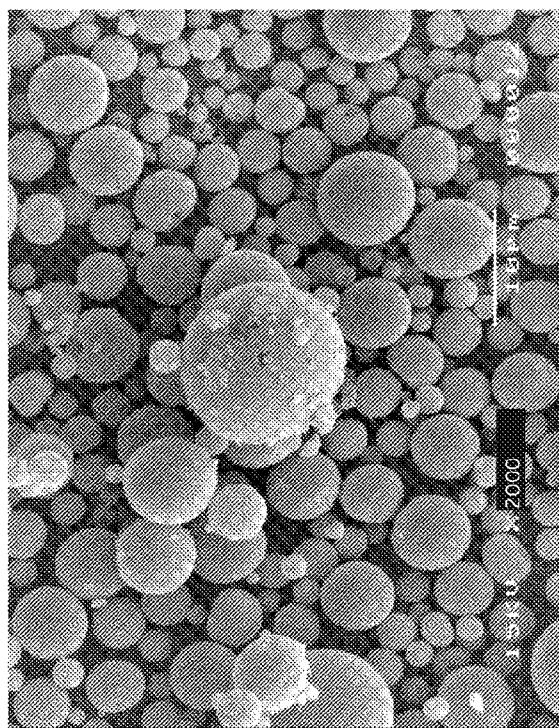


Figura 4b

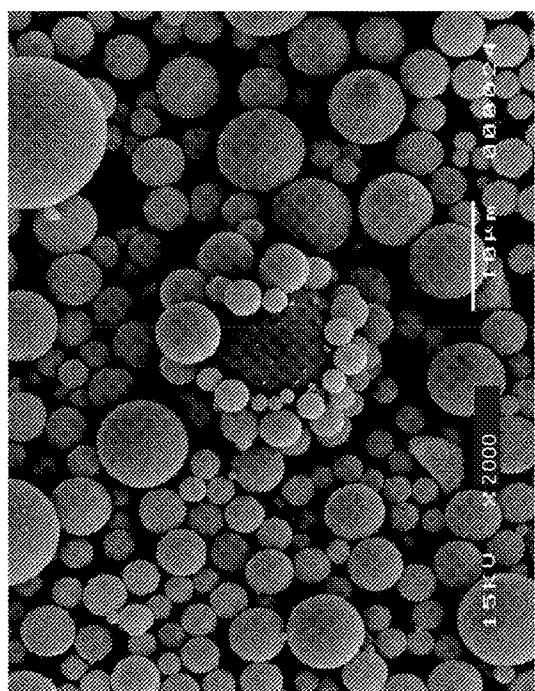


Figura 4a

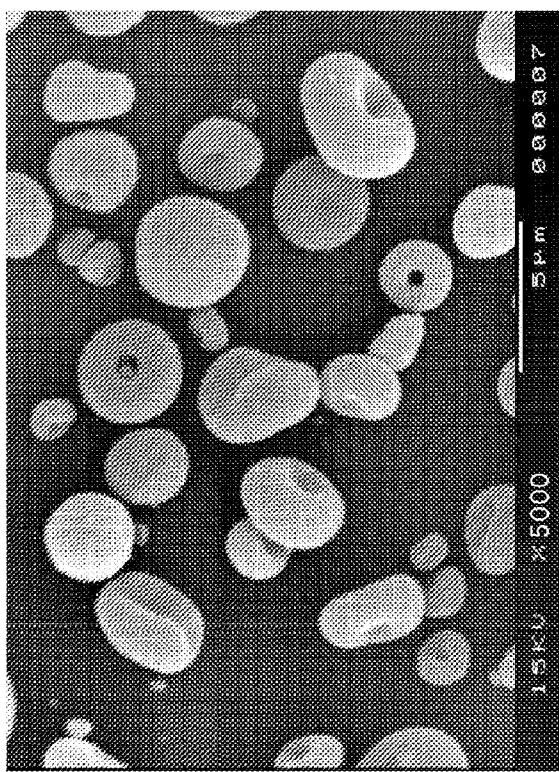


Figura 5a
Figura 5c

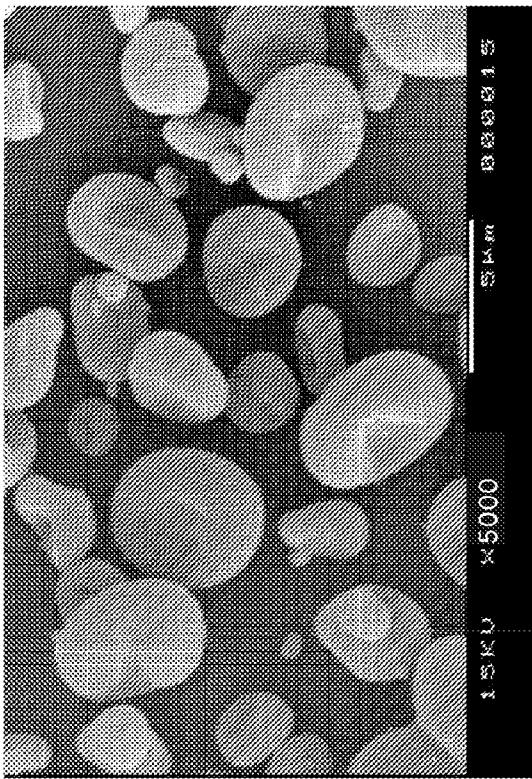


Figura 5b
Figura 5d

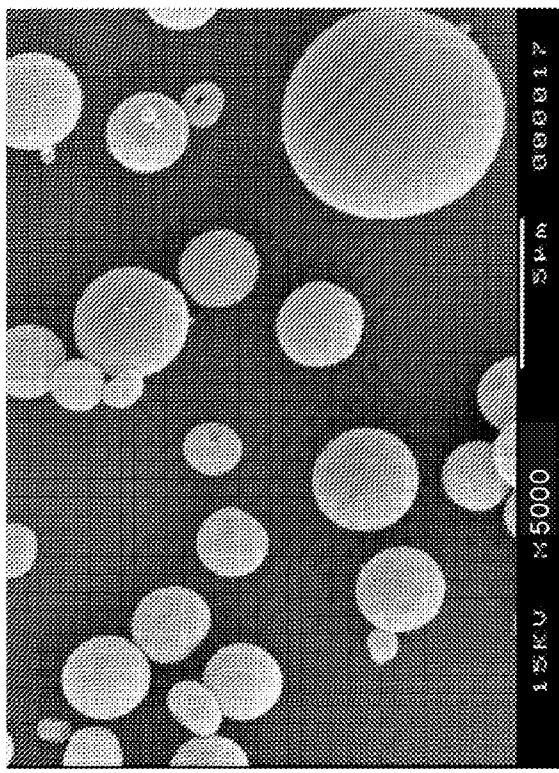
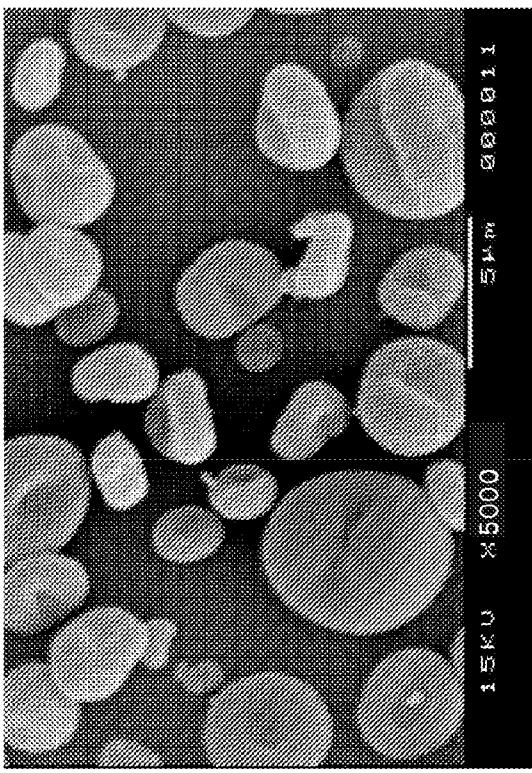


Figura 5a
Figura 5c



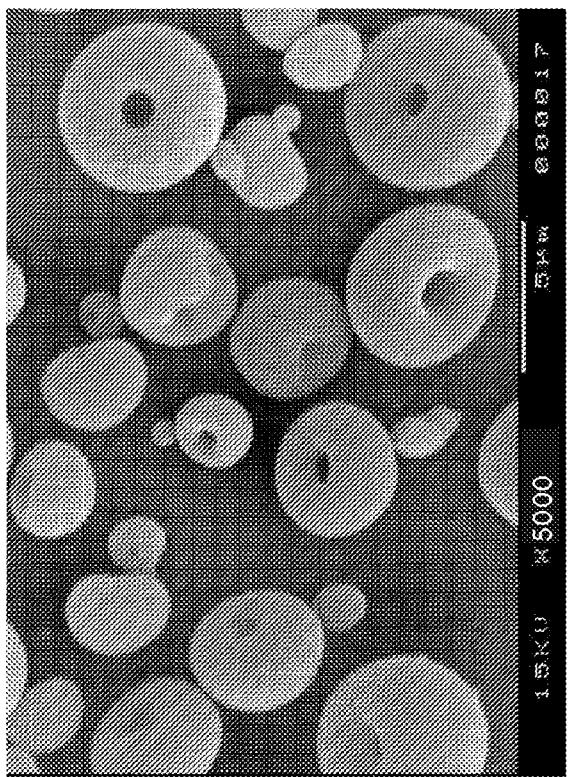


Figura 6a
Figura 6c

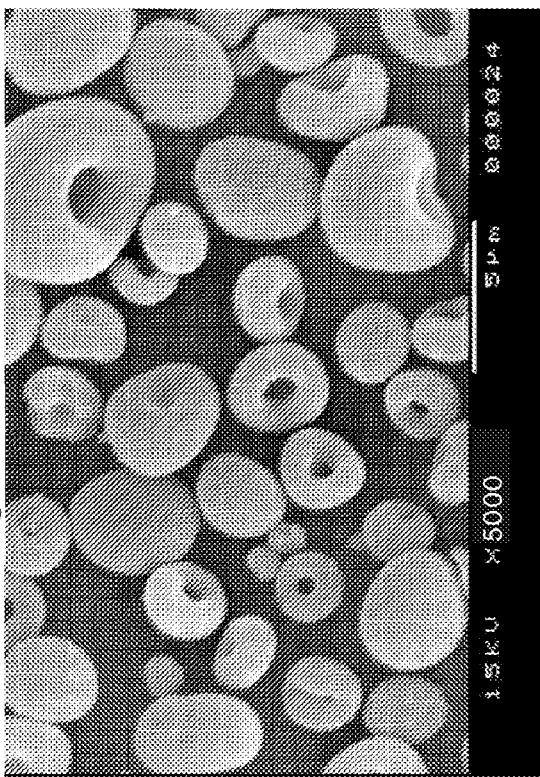


Figura 6b
Figura 6d

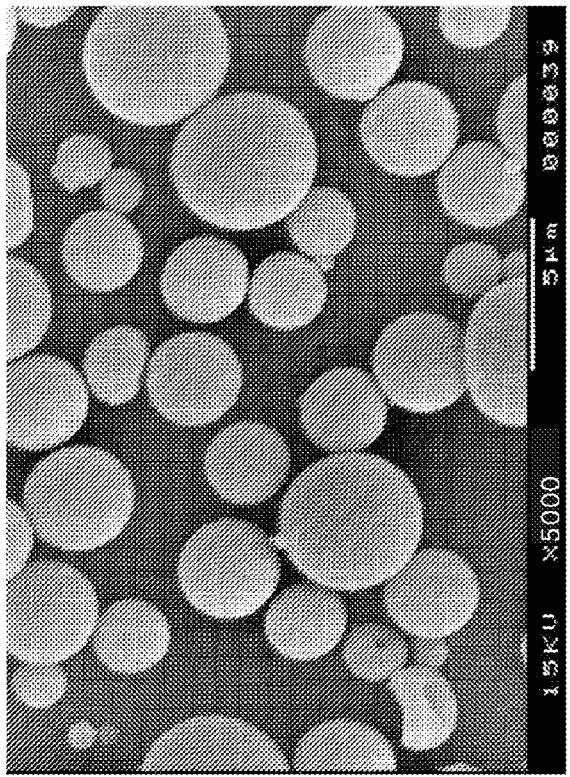
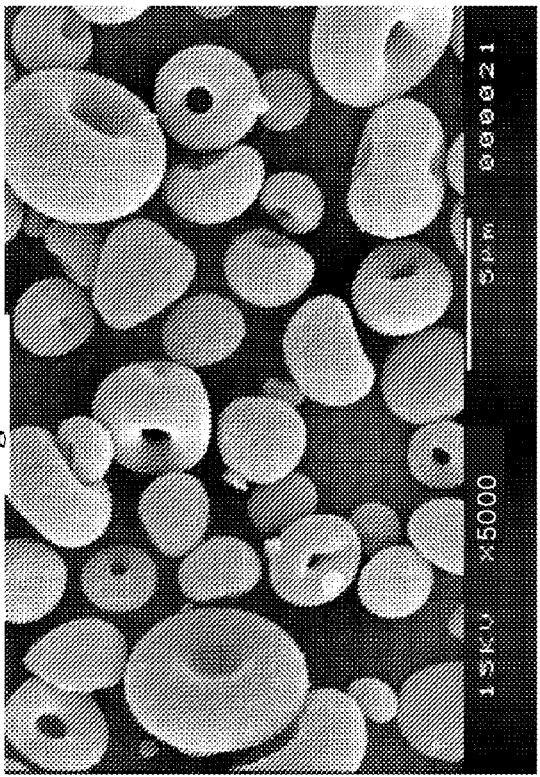


Figura 6a
Figura 6c



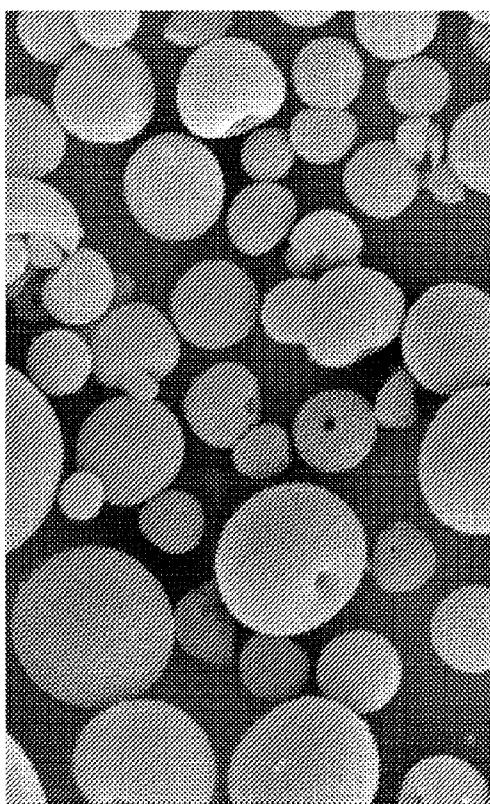


Figura 7b

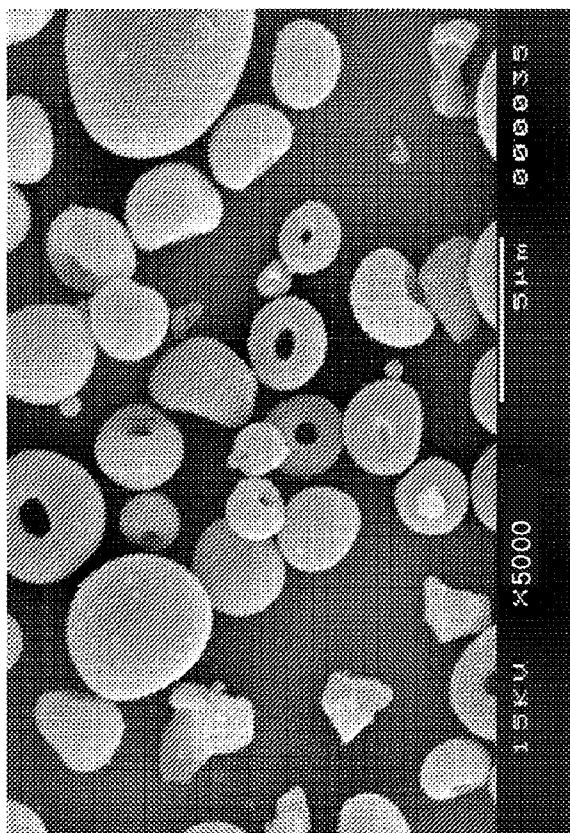


Figura 7d

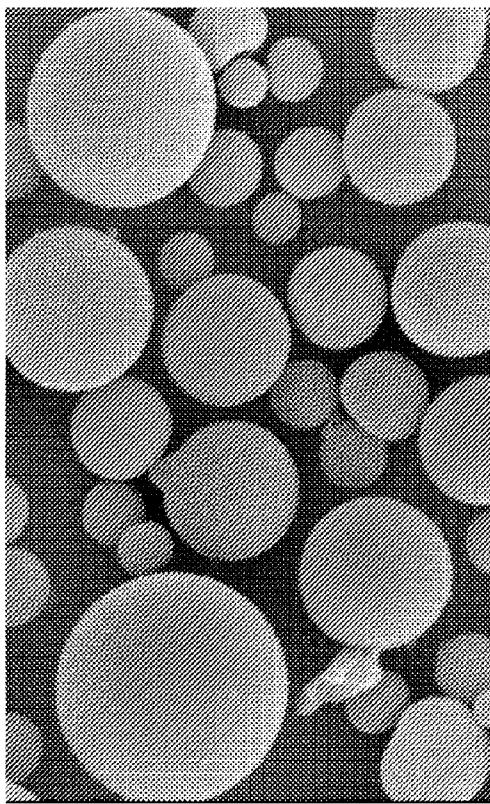


Figura 7a

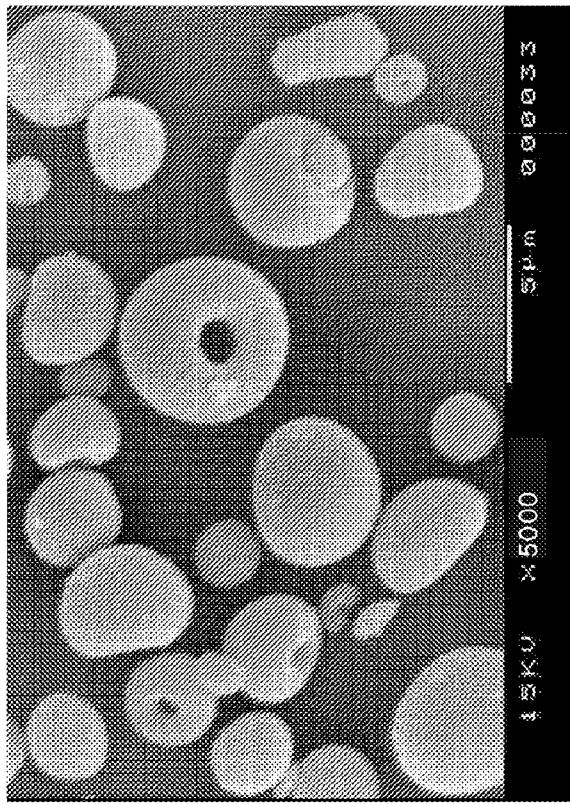


Figura 7c