

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 850 524**

21 Número de solicitud: 202030167

51 Int. Cl.:

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.02.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.08.2021

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**SERRANO LOTINA, Ana;
ALVAREZ GALVÁN, María Consuelo;
ÁVILA GARCÍA, Pedro y
PÉREZ FERRERAS, Susana**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MATERIAL PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE N₂O**

57 Resumen:

Material para la descomposición de N₂O.

La presente invención se refiere a un material de estructura cristalina de tipo espinela no estequiométrica basada en óxido de cobalto dopado con elementos alcalinos, a su procedimiento de obtención mediante precipitación con lavado controlado, y a su uso particular como catalizador de gran actividad en la reacción de descomposición de N₂O. Por tanto, entendemos que la presente invención se sitúa en el área de la industria verde dirigida a la reducción de las emisiones de N₂O a la atmósfera.

ES 2 850 524 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE N₂O

5 La presente invención se refiere a un catalizador de estructura cristalina de tipo espinela no estequiométrica, su procedimiento de obtención mediante precipitación con lavado controlado, y a su uso particular en la reacción de descomposición de N₂O. Por tanto, entendemos que la presente invención se sitúa en el área de la industria verde dirigida a la reducción de las emisiones de N₂O.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El óxido nitroso es un gas de efecto invernadero con un potencial 298 mayor que el CO₂ y con un efecto devastador para la capa de ozono, presentando una vida en la troposfera de 100 años. El sector industrial genera un 5 % de las emisiones totales de N₂O y se estima que éste es el sector que mayor aumento en emisiones puede sufrir en un futuro muy próximo. Dentro del sector industrial, la producción de ácido nítrico y de ácido adípico son las principales fuentes de emisión de N₂O. Dado que el número de plantas es limitado, la reducción de emisiones podría ser más fácil de lograr en comparación con otros sectores que tienen muchas fuentes difusas, como la quema de biomasa o la agricultura. Ya se han establecido medidas en una gran parte de las plantas de ácido adípico, pero las emisiones en las plantas de ácido nítrico presentan especial dificultad para ser reducidas.

25 Las tecnologías más efectivas para la eliminación de óxido nitroso en las plantas de ácido nítrico son los procesos de descomposición catalítica tras la etapa de oxidación de amoníaco (tratamiento secundario) o su eliminación en la corriente de gas de cola (tratamiento terciario). Existen diversos catalizadores comerciales disponibles para el tratamiento secundario que, sin embargo, presentan algunas desventajas, como la desactivación, la baja resistencia al desgaste o la sinterización de la fase activa debido a las altas temperaturas que deben soportar (entre 750 °C y 940 °C).

El tratamiento terciario ofrece la gran ventaja de no influir en el corazón de la planta de ácido nítrico, puesto que se implanta como tratamiento del gas de cola. El principal problema tecnológico es desarrollar sistemas catalíticos activos a temperaturas relativamente bajas (entre 250 °C y 500 °C) y capaces de operar en las condiciones

reales del proceso, puesto que hay otros componentes presentes en el gas de cola (O_2 , H_2O y eventualmente NO_x) que pueden alterar sensiblemente la eficiencia del catalizador.

5 Los catalizadores que se consideran activos en la reacción de descomposición de N_2O a baja temperatura son las zeolitas modificadas con diversos metales (Cr, Mn, Fe, Co, Ni o Cu), metales nobles (Rh, Ru, Pd) soportados sobre ZnO , CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 o ZrO_2 , derivados de hidrotalcita, espinelas y óxidos metálicos [M. Konsolakis, ACS Catal. 2015, 5, 6397-6421; J. Pérez-Ramírez, Appl. Catal. B 44 (2003) 117-151.]. Entre ellos, los que
10 han mostrado mejores actividades catalíticas y mejores resistencias a O_2 y H_2O son los basados en espinela de cobalto. Yan y colaboradores [L. Yan, R. Ren, X. Wang, Q. Gao, D. Ji, J. Suo, Catal. Comm. 4 (2003) 505-509; L. Yan, R. Ren, X. Wang, D. Ji, J. Suo, Appl. Catal. B 45 (2003) 85-90] publicaron estudios con las formulaciones $Zn_xCo_{1-x}Co_2O_4$ y $MxCo_{1-x}Co_2O_4$ (M= Ni, Mg) donde se registraron T_{50} (temperatura necesaria
15 para una conversión de N_2O del 50%) de 250 y 220 °C, respectivamente. Las condiciones de operación que emplearon fueron GHSV (velocidad espacial del gas por hora) de 15000 h^{-1} y concentraciones de N_2O de 1000 ppm, con 10% de O_2 y 5% de H_2O . Resultados similares ($T_{50} = 260$ °C) obtuvieron Xu y colaboradores [L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, Appl. Catal. B 75 (2007) 167-174] con su catalizador $CoCe_{0,05}$
20 trabajando también a una velocidad espacial de 15000 h^{-1} y concentraciones de 1000 ppm de N_2O , 10% de O_2 y 3% de H_2O .

La adición de elementos alcalinos mejora la actividad catalítica de la espinela de cobalto Co_3O_4 [JP2007054714 (A)]. Stelmachowski y colaboradores [P. Stelmachowski, G.
25 Maniak, A. Kotarba, Z. Sojka, Catal. Comm. 10 (2009) 1062-1065] reportaron conversiones del 50% a 335 °C empleando espinelas de cobalto dopadas con K, trabajando a 7000 h^{-1} y concentraciones de N_2O de 1500 ppm y 1% de H_2O , y Xue y colaboradores del 77% a 350 °C [Li Xue, Changbin Zhang, Hong He, Yasutake Teraoka, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 75, Issues 3-4, 2007, Pages 167-174]. En
30 estos estudios se ha tenido en cuenta la presencia de O_2 y H_2O (incluso en concentraciones superiores a las reales), pero, sin embargo, las velocidades espaciales ensayadas son muy inferiores a las empleadas industrialmente. Además, no se realizaron ensayos de estabilidad salvo en el caso del catalizador de Co_3O_4 promovido con K, donde el catalizador sólo se evaluó durante 10 h. Asimismo, otros autores han
35 descrito el comportamiento de catalizadores dopados con otros alcalinos, como el Cs,

dopaje obtenido mediante el método de impregnación. La adición de agua en la alimentación, presente en condiciones reales de operación, produce una disminución en la conversión de N₂O empleando esos catalizadores [Paweł Stelmachowski, Gabriela Maniak, Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka, Catalysis Communications, Volume 10, Issue 7, 2009, Pages 1062-1065].

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar catalizadores que reporten una conversión de más del 90% a temperaturas inferiores a 350 °C en condiciones reales, así como que éstos catalizadores sean estables en dichas condiciones.

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo material de fórmula $\text{Co}_3\text{O}_{4-x/2}\text{A}_y$, a su procedimiento de preparación y a su uso como catalizador en la reacción de descomposición de N₂O.

15

En un primer aspecto, la presente invención se refiere un material caracterizado por que tiene estructura cristalina de tipo espinela no estequiométrica, cuya fórmula general es " $\text{Co}_3\text{O}_{4-x/2}\text{A}_y$ ", donde "x" tiene un valor de entre 0,02 y 0,3, "A" es un elemento alcalino e "y" tiene un valor de entre 0,06 y 0,18, con una relación A/Co comprendida entre 0,02 y 0,10; el tamaño de partícula primaria equivalente a un tamaño de cristalita comprendido entre 5 y 30 nm.

20

En la presente invención se entiende por "espinela no estequiométrica" cualquier material que presente una estructura cúbica del óxido de cobalto tipo espinela que esté parcialmente reducida, lo que genera vacantes de oxígeno, con fórmula general $\text{Co}_3\text{O}_{4-x/2}\text{A}_y$, ya que se produce una reducción de Co^{3+} a Co^{2+} inducida por la presencia de dicho elemento alcalino.

25

La ventaja asociada a estos catalizadores es que presentan una desorción de oxígeno superficial a temperaturas alrededor de 100 °C y una desorción de oxígeno de la red a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C gracias a que la proporción de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ existente en el catalizador está comprendida entre 0,55 y 0,80.

30

En una realización preferida el material es mesoporoso. En la presente invención se

35

entiende por “material mesoporoso” cualquier material que presente poros cuyo tamaño predominante esté comprendido entre 2 nm y 50 nm.

5 La ventaja de que el material sea mesoporoso es la accesibilidad de los gases a los centros catalíticamente activos, basada en una proporción idónea de volumen de poros y área superficial específica. En una realización preferida el material tiene un volumen de poro de entre 0,2 cm³/g y 0,4 cm³/g y un área superficial específica BET comprendida entre 40 m²/g y 80 m²/g, relativamente alta para un material másico, lo que se traduce en una alta superficie de contacto gas – sólido que favorece la actividad catalítica.

10

En otra realización preferida el elemento alcalino A es K, x es 0,182, e y es 0,09

En otra realización preferida el elemento alcalino A es Cs, x es 0,235, e y es 0,15

15 Otro aspecto de la invención es un procedimiento de obtención de un material de Co₃O_{4-x/2}A_y con estructura espinela no estequiométrica caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) disolver una sal de cobalto en agua;
- b) disolver una sal o un hidróxido de un metal alcalino en agua;
- 20 c) añadir lentamente la disolución obtenida en la etapa (b) sobre la disolución preparada en la etapa (a) hasta alcanzar un pH de entre 8 y 11;
- d) filtrar el sólido obtenido en la etapa (c) y lavarlo con una cantidad de agua de entre 5 ml y 75 ml por cada gramo de sal de cobalto añadido en la etapa (a);
- e) secar el sólido obtenido en la etapa (d) a una temperatura de entre 50 °C y 25 200 °C durante un tiempo de entre 12 h y 20 h; y
- f) calcinar el sólido obtenido en la etapa (e) a una temperatura de entre 200 °C y 700 °C en atmosfera de aire durante un tiempo de al menos 30 min.

El lavado de la etapa (d) se realiza de manera controlada y es crítico, ya que de él depende el contenido de A en la muestra, y éste influye directamente en la temperatura de reducción de Co(III) a Co (II) y, por tanto, en la relación Co²⁺/Co³⁺ obtenida, llegando así a controlar según la cantidad de agua utilizada en relación al contenido de sal de Co inicial en la reacción, la cantidad de alcalino que vaya a introducirse en la red cristalina del material de la presente invención. Además, este lavado controlado evita una etapa de incorporación adicional del metal alcalino, por lo que el procedimiento de la presente

35

invención resulta más sencillo que los descritos en el estado de la técnica.

5 Según el procedimiento descrito en la presente invención, se produce una precipitación de espinela de cobalto no estequiométrica de óxido de cobalto, dopada con un metal alcalino, de tal manera que se origina un contacto íntimo entre el Co y el ion alcalino desde la etapa de formación del precipitado. El dopaje es de tipo másico, con una distribución del elemento alcalino en el conjunto, no sólo en la superficie.

10 Este método de síntesis afecta directamente al proceso de formación de la espinela de cobalto, generando un material con un tamaño de partícula primaria equivalente al tamaño de cristalita o dominio cristalino, según ha sido puesto de manifiesto por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido. Un tamaño pequeño de partícula primaria de la espinela de cobalto se traduce en una elevada área superficial específica expuesta, dando lugar a una elevada proporción de centros activos por gramo de catalizador, contribuyendo a la mejora de la eficiencia del mismo.

15 Además, la inclusión del ion alcalino por este método altera significativamente las propiedades químico-físicas del material, pues provoca una reducción parcial de iones Co(III) a Co(II). De esta manera se cambia la estequiometría de la espinela resultante, disminuyendo la proporción de oxígeno en la red, lo cual provoca una distorsión de la estructura y le otorga unas propiedades catalíticas claramente diferentes a las de la espinela convencional.

20 En otra realización preferida del procedimiento la sal de cobalto de la etapa (a) es seleccionada de entre nitrato de cobalto hexahidratado, sulfato de cobalto, cloruro de cobalto y acetato de cobalto.

30 En otra realización preferida del procedimiento la sal o hidróxido de metal alcalino de la etapa (b) es seleccionada de entre un carbonato de metal alcalino, nitrato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino y acetato de metal alcalino. En una realización más preferida la sal o hidróxido de metal alcalino es el carbonato de metal alcalino.

35 En otra realización preferida del procedimiento si la sal de cobalto es nitrato de cobalto hexahidratado y la sal de metal alcalino es carbonato de metal alcalino, el lavado de la etapa (d) es con una cantidad de agua de entre 16 ml/g y 21 ml/g de nitrato de cobalto hexahidratado.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material descrito anteriormente como catalizador.

5 En una realización más preferida se refiere al uso del material como catalizador en la oxidación/descomposición de gases.

En una realización aún más preferida del uso del material como catalizador de la descomposición de N_2O .

10 Los catalizadores presentan una conversión del 98% de N_2O en condiciones reales de operación a partir de 340 °C a una GHSV de 50.330 h^{-1} .

Los catalizadores presentan una conversión del 98% de N_2O en condiciones reales de operación a partir de 310 °C a una GHSV de 24.000 h^{-1} .

15 Además, presenta una elevada estabilidad en presencia de H_2O y O_2 de al menos 65 h sin disminución de la conversión de N_2O y sin que se alteren propiedades determinantes como son el tamaño de partícula o la porosidad.

20 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1 Difractogramas de rayos X de los materiales de la invención.

30 **Fig. 2** Fotografías de Microscopía electrónica de barrido de los materiales de la invención.

Fig. 3 Distribución de tamaño de poro obtenida por isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales de la invención.

35

Fig. 4 Diagramas XPS de los materiales de la invención.

Fig. 5 Reducción a temperatura programada con H₂ de los materiales de la invención.

5 **Fig. 6** Desorción de O₂ a temperatura programada de los materiales de la invención.

Fig. 7 Conversión de N₂O en función del tiempo espacial en presencia de O₂ y vapor de H₂O de los materiales de la invención y de materiales reportados en el estado del arte.

10 EJEMPLOS

A continuación se ilustra la invención mediante los resultados de unos ensayos realizados por los inventores que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

15

Ejemplo 1

Se disuelven 14,84 gramos de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O) en 100 mL de agua y se mantiene la disolución en agitación. Se preparan 100 mL de una disolución de carbonato de potasio (K₂CO₃) al 15%p/p, que se coloca en una bureta y se comienza a
20 adicionar lentamente sobre la disolución de nitrato de cobalto. Se mantiene la adición de carbonato hasta que el pH alcanzado es de 9. Se filtra el sólido y se lava con 250 mL de agua a 15 °C. Se seca a 100 °C durante 16 h y se calcina a 400 °C durante 2h, obteniéndose un catalizador con fórmula Co₃O_{3,88}K_{0,08}.

25 **Ejemplo 2**

Cuando se introduce una muestra del material obtenido según el ejemplo 1 en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar con una concentración de N₂O de 1400 ppm, en una relación (Caudal de gas:volumen de catalizador) GHSV = 50.300 h⁻¹, al calentar gradualmente los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución
30 progresiva de la concentración de N₂O en la salida del reactor equivalente a unos valores de conversión de N₂O del 73% a 260°C, 95% a 280°C y 98% a temperaturas superiores a 310°C.

Cuando se introduce una muestra de este material en un reactor tubular y se alimenta
35 una corriente de gas Ar, con una concentración de N₂O igual a 1400 ppm y O₂ = 3% v/v,

en una relación (Caudal de gas total:volumen de catalizador) GHSV = 50.300 h⁻¹, al calentar gradualmente los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución progresiva de la concentración de N₂O en la salida del reactor equivalentes a unos valores de conversión de N₂O del 17% a 250°C, 88% a 300°C y 96% a temperaturas superiores a 350°C.

Cuando se introduce una muestra de este material en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar, con una concentración de N₂O igual a 1400 ppm y [H₂O] = 0,5% v/v, en una relación (Caudal de gas total:volumen de catalizador) GHSV = 50.300 h⁻¹, al calentar gradualmente los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución progresiva de la concentración de N₂O en la salida del reactor equivalente a unos valores de conversión de N₂O del 25% a 250°C, 75% a 280°C y 98% a temperaturas superiores a 340°C.

Cuando se introduce una muestra del material obtenido según el ejemplo 1 en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar, con una concentración de N₂O igual a 1400 ppm, [O₂] = 3% v/v y H₂O = 0,5% v/v, en una relación (Caudal de gas total: volumen de catalizador) GHSV = 50.300 h⁻¹, al calentar gradualmente los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución progresiva de la concentración de N₂O en la salida del reactor equivalentes a unos valores de conversión de N₂O del 17% a 260°C, 42% a 275°C, 73% a 290°C, 94% a 315°C y 97% a temperaturas superiores a 350°C.

Cuando se introduce una muestra del material obtenido según el ejemplo 1 en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar, con una concentración de N₂O igual a 1400 ppm, [O₂] = 3% v/v y H₂O = 0,5% v/v, en una relación (Caudal de gas total: volumen de catalizador) GHSV = 50.300 h⁻¹, manteniendo la temperatura de reacción igual a 360 °C, se obtiene una conversión de N₂O inicial del 93%, experimentando un ligero aumento de conversión hasta el 96% a lo largo de 65 horas en reacción.

30 **Ejemplo 3**

Se disuelven 14,84 gramos de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O) en 100 mL de agua y se mantiene la disolución en agitación. Se preparan 100 mL de una disolución de carbonato de cesio (Cs₂CO₃) al 30%p/p. Dicha disolución se vierte en una bureta. Comienza a adicionarse lentamente la disolución de carbonato y se mantiene hasta que el pH alcanzado es de 9. El volumen total de carbonato adicionado fue de 57,5 mL. Se

filtra el sólido y se lava con 220 mL de agua a 15 °C. Se seca a 100 °C durante 16 h y se calcina a 400 °C durante 2h obteniéndose un material de fórmula $\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{Cs}_{0,15}$.

Ejemplo 4

5 Cuando se introduce una muestra del material obtenido según ejemplo 3 en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar, con una concentración de N_2O equivalente a 1400 ppm, $[\text{O}_2] = 3\%$ v/v y $\text{H}_2\text{O} = 0,5\%$ v/v, en una relación (Caudal de gas:volumen de catalizador) $\text{GHSV} = 50.300 \text{ h}^{-1}$, al calentar gradualmente los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución progresiva de la concentración de N_2O en la salida
10 del reactor equivalente a unos valores de conversión de N_2O del 50% a 280°C, 80% a 300°C, 93% a 320°C y 97% a temperaturas superiores a 340°C.

Ejemplo 5

Se disuelven 59,36 gramos de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 400 mL de agua y
15 se mantiene la disolución en agitación. Se preparan 400 mL de una disolución de carbonato de cesio (Cs_2CO_3) al 30%p/p. Dicha disolución se vierte en una bureta. Comienza a adicionarse lentamente la disolución de carbonato y se mantiene hasta que el pH alcanzado es de 9. El volumen total de carbonato adicionado fue de 207 mL. Se filtra el sólido y se lava con 1160 mL de agua a 15 °C. Se seca a 100 °C durante 16 h y
20 se calcina a 400 °C durante 2h obteniéndose un material de fórmula $\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{Cs}_{0,06}$.

Ejemplo 6

Cuando se introduce una muestra del material obtenido según ejemplo 5 en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar, con una concentración de N_2O equivalente
25 a 1400 ppm, $[\text{O}_2] = 3\%$ v/v y $\text{H}_2\text{O} = 0,5\%$ v/v, en una relación (Caudal de gas:volumen de catalizador) $\text{GHSV} = 24.000 \text{ h}^{-1}$, al calentar los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución progresiva de la concentración de N_2O en la salida del reactor equivalente a unos valores de conversión de N_2O del 47% a 250°C, 88% a 280°C, 95% a 300°C y 99% a temperaturas superiores a 320°C.

30

Ejemplo 7

Se disuelven 14,84 gramos de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 100 mL de agua y se mantiene la disolución en agitación. Se preparan 100 mL de una disolución de carbonato de potasio (K_2CO_3) al 15%p/p, que se coloca en una bureta y se comienza a
35 adicionar lentamente la disolución de carbonato potásico sobre la de nitrato de cobalto

y se mantiene la adición de carbonato hasta que el pH alcanzado es de 9. El volumen total de carbonato adicionado fue de 54 mL. Se filtra el sólido y se lava con 400 mL de agua a 15 °C. Se seca a 100 °C durante 16 h y se calcina a 400 °C durante 2h, obteniéndose un material libre de K, con fórmula Co_3O_4 .

5

Ejemplo 8

Cuando se introduce una muestra del material obtenida según el ejemplo 7 en un reactor tubular y se alimenta una corriente de gas Ar, con una concentración de N_2O equivalente a 1400 ppm, en una relación (Caudal de gas:volumen de catalizador) $\text{GHSV} = 50.300 \text{ h}^{-1}$, al calentar gradualmente los gases en el interior del reactor se aprecia una disminución progresiva de la concentración de N_2O en la salida del reactor equivalente a unos valores de conversión de N_2O del 9% a 280°C, 20% a 320°C, 34 a 360°C y 44% a 380°C. Puede observarse como la ausencia de elemento alcalino provoca una disminución en la conversión de N_2O en todo el rango de temperaturas ensayado.

15

Ejemplo 9

Los difractogramas de rayos X (DRX) de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 3 muestran que estos materiales tienen una estructura cúbica próxima a la de la espinela Co_3O_4 descrita en el ejemplo 7 (JCPDS 00-042-1467) (Figura 1). Se calculó el tamaño promedio de cristalita según la ecuación de Scherrer, obteniéndose valores alrededor de 18 nm y 10 nm respectivamente.

20

Las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de estos materiales (Figura 2) mostraron un tamaño promedio de partícula primaria entre 10 y 20 nm para el del ejemplo 1 y de 8 – 15 nm para el del ejemplo 3.

25

Estas microfotografías ponen de manifiesto el aspecto general de la superficie de los materiales, formados por aglomerados de partículas primarias con tamaños semejantes a los obtenidos para los tamaños de cristalita por DRX, y con poros cuyo diámetro entra dentro del rango de los materiales mesoporosos (2 – 50 nm), tal como se ha determinado por isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3).

30

Ejemplo 10

Las muestras de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 7 fueron analizadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), observándose en la muestra

35

$\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{K}_{0,08}$ (ejemplo 1), un desplazamiento del nivel de Co 2p hacia energías de ligadura inferiores con respecto a la muestra sin K (ejemplo 7), lo que se explica por el aumento en la proporción de Co(II), (CoO), especies que se ven estabilizadas por el efecto de donación de electrones promovido por la presencia de iones K^+ (figura 4).

5

Conforme a estos resultados el material obtenido siguiendo el procedimiento descrito en la patente es claramente diferente, en cuanto a lo que se refiere a sus propiedades electrónicas, con respecto a los descritos anteriormente.

10 **Ejemplo 11**

Se realizaron experimentos de reducción a temperatura programa de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 3, detectándose un desplazamiento del primer pico de reducción hacia menores temperaturas (246 y 262 °C para los materiales $\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{K}_{0,08}$ y $\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{Cs}_{0,15}$, respectivamente) respecto a las reportadas en el estado del arte para la espinela convencional (Figura 5). A partir de estos resultados se calculó la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ obteniéndose un valor superior al estequiométrico (0,7 frente al 0,5). Este aumento de la proporción de Co(II) respecto al Co(III) en la red de la espinela conlleva la aparición de una cierta proporción de vacantes de oxígeno, que confieren a la superficie del material unas propiedades especiales para adsorber y activar la molécula de N_2O . Este hecho cambia la estequiometría de la espinela, haciéndola deficiente en oxígeno.

15

20

Conforme a estos resultados el material obtenido siguiendo el procedimiento descrito en la patente es claramente diferente, en cuanto a lo que se refiere a sus propiedades rédox, con respecto a los descritos anteriormente.

25

Ejemplo 12

Se realizaron experimentos de desorción de O_2 a temperatura programada (O_2 .TPD) con los materiales descritos en los ejemplos 1,3 y 7. En los materiales cuyo lavado ha sido controlado (ejemplos 1 y 3), el pico relativo al oxígeno superficial ($\text{P}_{\text{O}_2\text{-I}}$) aparece a temperaturas alrededor de 100 °C (figura 6), frente a los 190 °C del material sin K (ejemplo 7).

30

Además, el pico relativo al oxígeno de red ($\text{P}_{\text{O}_2\text{-II}}$) se desplaza a temperaturas inferiores

(180-350 °C), mientras que en la espinela sin K este pico aparece a partir de 300 °C.

Conforme a estos resultados, puede concluirse que los materiales objeto de esta patente son claramente diferentes en cuanto a su capacidad de adsorción/desorción de O₂.

5 El mecanismo más aceptado para la reacción de descomposición del N₂O transcurre a través de la adsorción del N₂O en un centro activo [A] , liberando N₂ y dejando un átomo de O adsorbido en dicho centro. Una segunda molécula de N₂O se adsorbe sobre dicho centro dando lugar a otra molécula de N₂. Los dos átomos de O adsorbido deben recombinarse para formar O₂ molecular, siendo esta la etapa limitante de la reacción:

10



15

Los resultados de DTP de O₂ obtenidos reflejan que las muestras descritas en los ejemplos 1 y 3 poseen la capacidad de realizar los procesos de desorción de O₂ a partir del oxígeno de red (P_{O₂-II}) a una temperatura (200 – 300°C) netamente inferior a la que precisa la muestra con estructura de espinela convencional (> 300°C). Lo cual puede considerarse relacionado con la disminución de la temperatura requerida por estos nuevos catalizadores para llevar a cabo el proceso de descomposición de N₂O en las condiciones indicadas.

20

Ejemplo 13

Se realiza una comparación de los datos obtenidos del catalizador obtenido según el ejemplo 1 de la presente invención frente a los datos descritos por los documentos del estado de la técnica, "D1" [Li Xue, Changbin Zhang, Hong He, Yasutake Teraoka, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 75, Issues 3–4, 2007, Pages 167-174, figura 8], donde, por ejemplo, a 350°C, podemos comprobar que la conversión obtenida con dicho catalizador, en condiciones de humedad y presencia de O₂, es cercana al 77%, frente al 96 % de conversión obtenido con el material Co₃O_{3,88}K_{0,08}. Para comparar estos resultados se han analizado los datos en función de la velocidad espacial (GHSV) a la cual se han realizado los diferentes experimentos. En la Figura 7 se presentan los resultados de conversión de N₂O en condiciones húmedas y en presencia de O₂ para los catalizadores mencionados en función del tiempo espacial o tiempo de contacto, es decir considerando el volumen del catalizador y el caudal usado en cada experimento ($T = V_{\text{cat}}/F = 1/\text{GHSV}$). Esta comparación pone de manifiesto la gran mejora de la actividad catalítica de este material respecto al estado del arte puesto que es necesario

35

un menor tiempo de contacto (menor volumen de catalizador) para alcanzar conversiones similares o superiores.

En la siguiente tabla se muestran los valores de la constante de reacción a 350°C, $K_{350^{\circ}\text{C}}$, calculadas considerando que la reacción transcurre según una cinética de orden 1, que sería la mejor expresión cuantitativa de la actividad catalítica.

Tabla 1. Valores de la constante de reacción de los catalizadores.

Catalizador	Ec. Orden 1
	$K_{350^{\circ}\text{C}} (\text{s}^{-1})$
$\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{K}_{0,08}$	45,0
Cat Co_3O_4 (D1)	2,9

Según estos datos, el aumento de velocidad de reacción que producen los catalizadores objeto de patente es de más de un orden de magnitud respecto al mejor descrito en el artículo mencionado en este ejemplo.

Por otro lado, el catalizador descrito en este artículo, D1, como Co_3O_4 , mostró una energía de ligadura de la componente Co 2p 3/2 de 780,1 eV semejante a la espinela sin K descrita en el ejemplo 7 (Figura 3), y la desorción del oxígeno de red obtenida por DTP de O_2 tiene lugar, al igual que la espinela sin K descrita en el ejemplo 7, a partir de 300°C (Figura 5).

20 **Ejemplo 14**

Se compara el material obtenido según el ejemplo 1 y según el ejemplo 3 de la presente invención y los datos mostrados en el documento del estado de la técnica, "D2" [Pawel Stelmachowski, Gabriela Maniak, Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka, Catalysis Communications, Volume 10, Issue 7, 2009, Pages 1062-1065, Figura 7]. Puede apreciarse en la Figura 7 del documento "D2" que en condiciones húmedas (opción b) el catalizador dopado con Cs alcanza un valor de conversión a 350°C próximo a 90%. El catalizador dopado con K es sensiblemente menos activo, pues a esa temperatura la conversión estimada en esa curva es cercana 50%, mientras que la conversión de los materiales del ejemplo 1 y 5 es de 96 y 98 %, respectivamente, empleando además un volumen de catalizador muy inferior (menor tiempo de contacto).

Además, en la siguiente tabla se muestran los valores de la constante de reacción a 350°C, $K_{350^\circ\text{C}}$, calculadas considerando que la reacción transcurre según una cinética de orden 1, que sería la mejor expresión cuantitativa de la actividad catalítica.

5 Tabla 2. Valores de la constante de reacción de los catalizadores.

Catalizador	Ec. Orden 1
	$K_{350^\circ\text{C}} (\text{s}^{-1})$
$\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{K}_{0,08}$	45,0
$\text{Co}_3\text{O}_{3,88}\text{Cs}_{0,15}$	49,0
Cat Cs (D2)	4,3

Según estos datos, el aumento de velocidad de reacción que producen los materiales objeto de patente es de más de un orden de magnitud respecto al mejor descrito en el artículo mencionado en este ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Un material caracterizado por que tiene estructura cristalina de tipo espinela no estequiométrica de fórmula general $\text{Co}_3\text{O}_{4-x/2}\text{A}_y$, donde:
5 x tiene un valor de entre 0,02 y 0,3
 A es un elemento alcalino, e
 y tiene un valor de entre 0,06 y 0,18
con una relación A/Co de entre 0,02 y 0,10; una proporción de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de entre 0,55 y 0,80; y un tamaño de partícula primaria equivalente al tamaño de cristalita
10 comprendido entre 5 y 30 nm.

2. El material según la reivindicación 1, donde el material tiene un área superficial específica BET de entre 40 m²/g y 80 m²/g.

- 15 3. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el material tiene un volumen de poro de entre 0,2 cm³/g y 0,4 cm³/g.

4. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el material es mesoporoso.
20

5. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento alcalino A es K, x es 0,182, e y es 0,09.

6. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento
25 alcalino A es Cs, x es 0,235, e y es 0,15.

7. Un procedimiento de obtención del material según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
30 a) disolver una sal de cobalto en agua;
 b) disolver una sal o hidróxido de metal alcalino en agua;
 c) añadir lentamente la disolución obtenida en la etapa (b) sobre la disolución preparada en la etapa (a) hasta alcanzar un pH de entre 8 y 11;
 d) filtrar el sólido obtenido en la etapa (c) y lavar con una cantidad de agua de entre 5 ml y 75 ml por cada gramo de sal de cobalto añadida en la etapa (a);
35 e) secar el sólido obtenido en la etapa (d) a una temperatura de entre 50 °C y

200 °C durante un tiempo de entre 12 h y 20 h; y

f) calcinar el sólido obtenido en la etapa (e) a una temperatura de entre 200 °C y 700 °C en atmósfera de aire durante un tiempo de al menos 30 min.

- 5 8. El procedimiento según la reivindicación 7, donde la sal de cobalto de la etapa (a) es seleccionada de entre nitrato de cobalto hexahidratado, sulfato de cobalto, cloruro de cobalto y acetato de cobalto.
- 10 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde la sal o hidróxido de metal alcalino de la etapa (b) es seleccionada de entre un carbonato de metal alcalino, nitrato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino y acetato de metal alcalino.
- 15 10. El procedimiento según la reivindicación 9, si la sal de cobalto es nitrato de cobalto hexahidratado y la sal de metal alcalino es carbonato de metal alcalino, el lavado de la etapa (d) es con una cantidad de agua de entre 16 ml/g y 21 ml/g de nitrato de cobalto hexahidratado.
- 20 11. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador.
12. Uso del material según la reivindicación 11 como catalizador en la oxidación/descomposición de gases.
- 25 13. Uso del material según la reivindicación 11 como catalizador de la descomposición de N₂O.

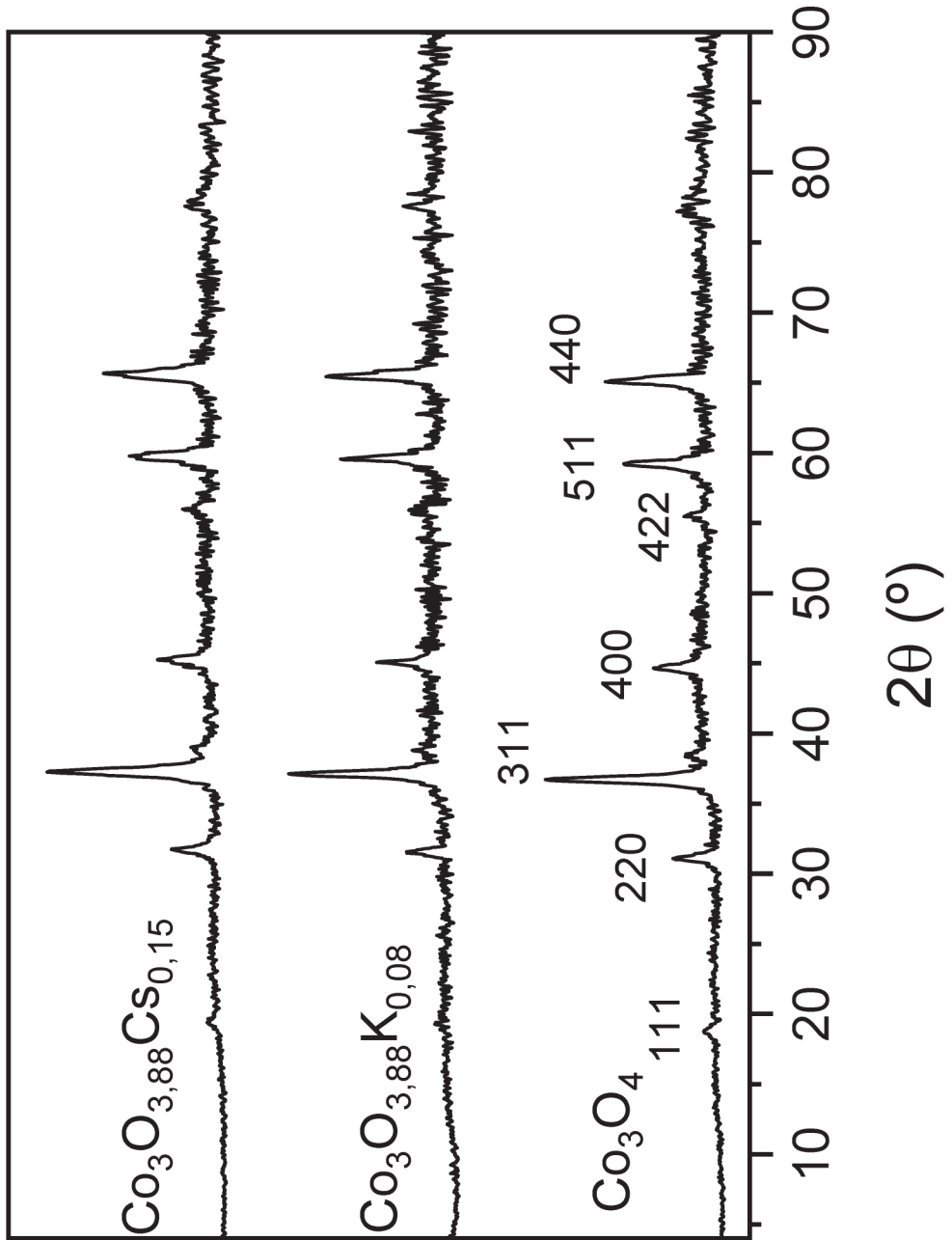


Fig. 1

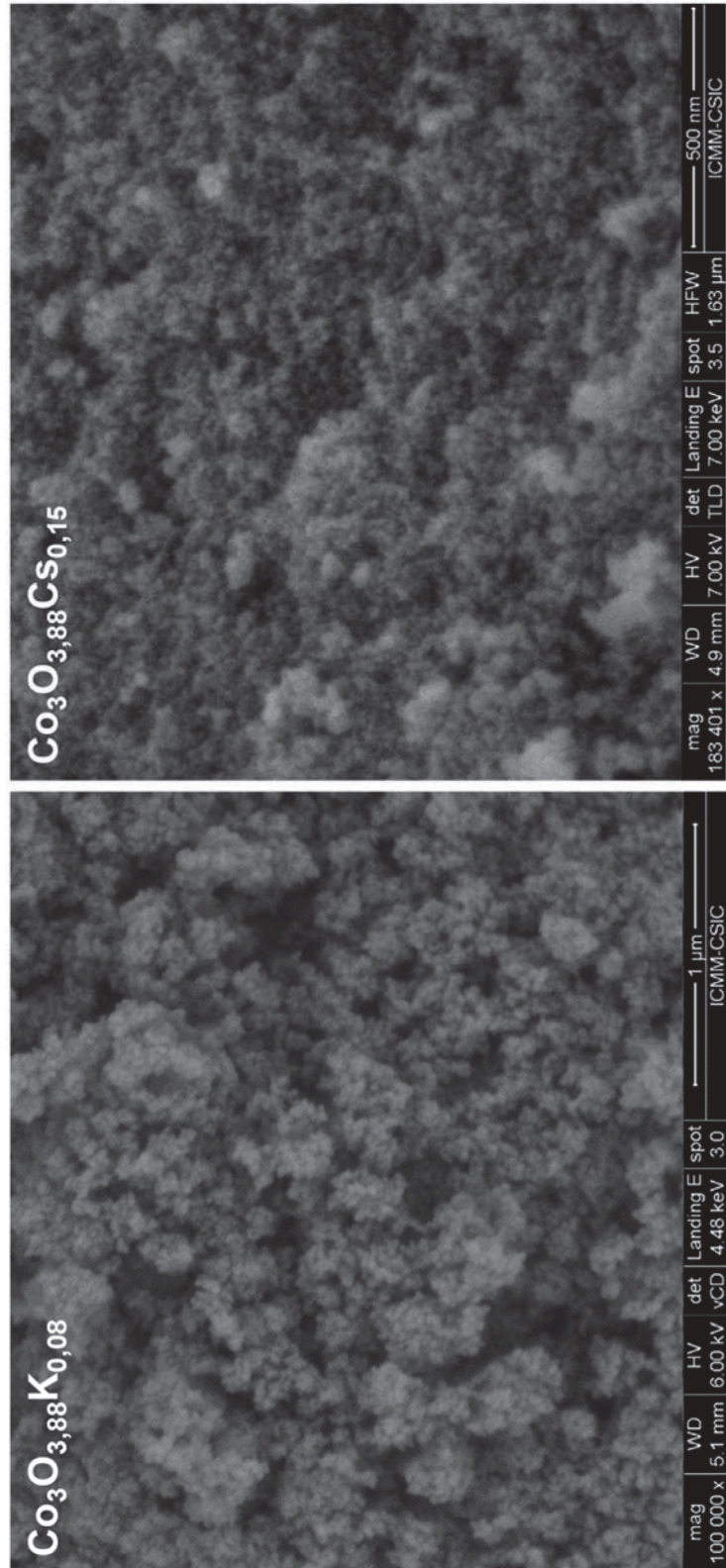


Fig. 2

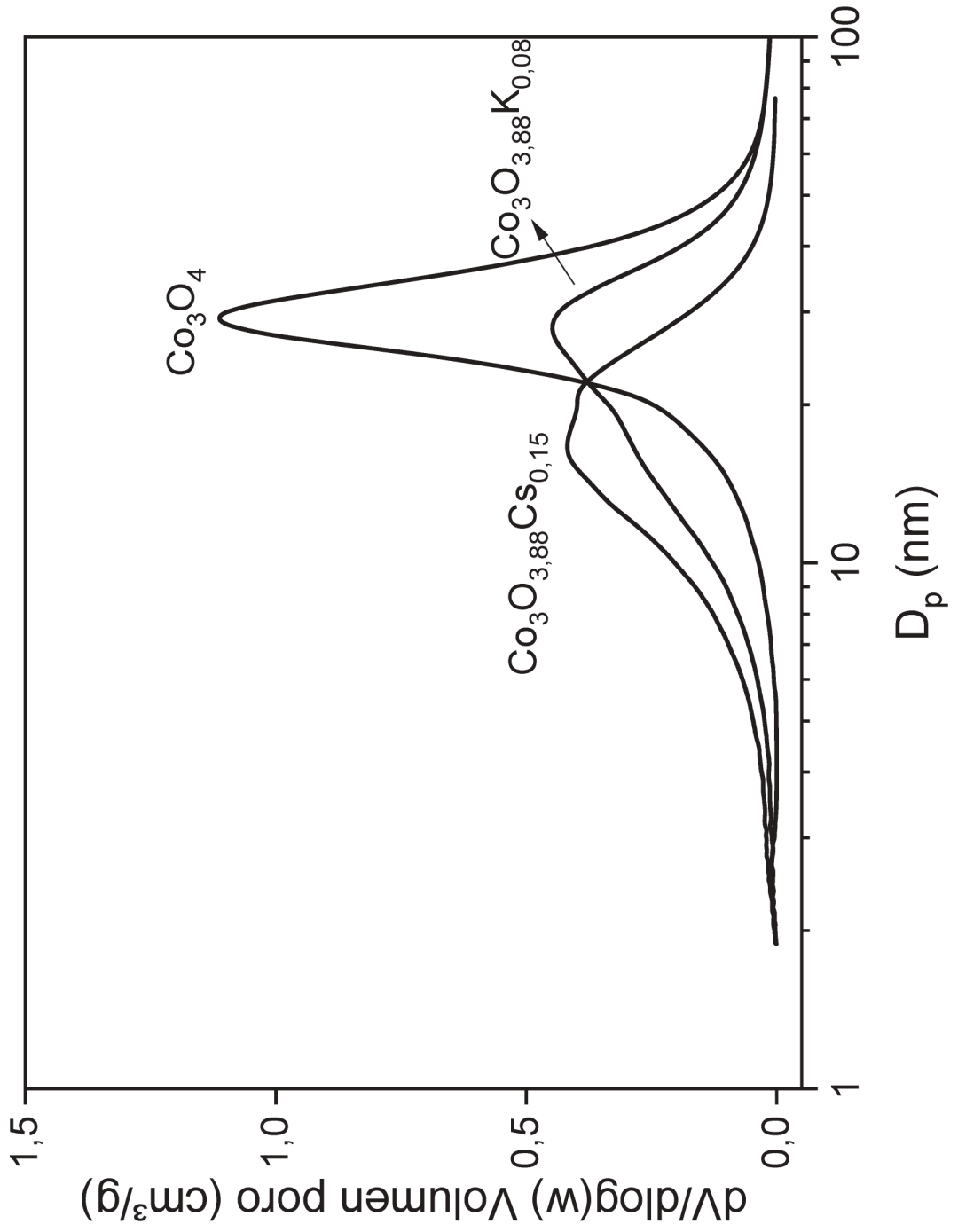


Fig. 3

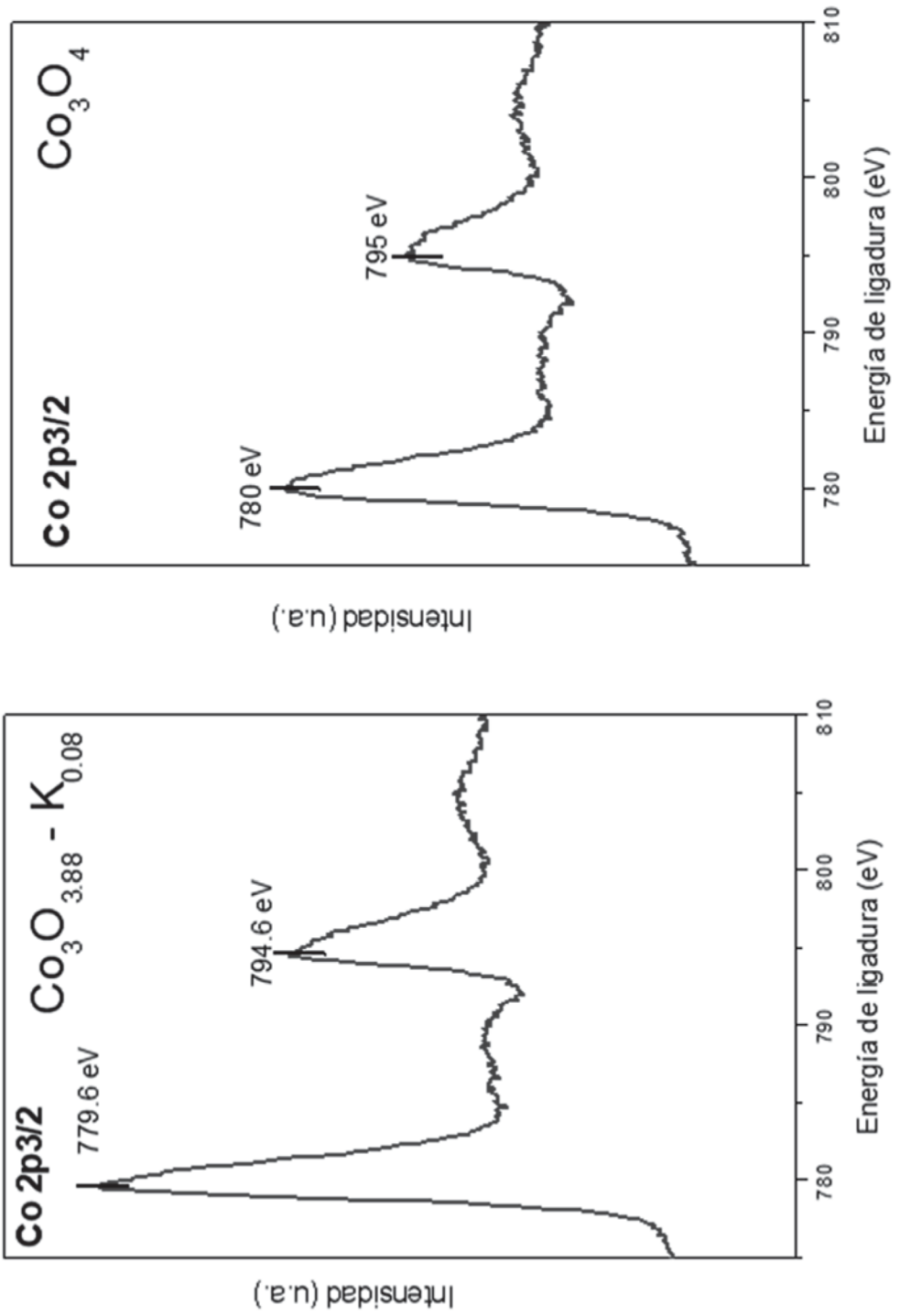


Fig. 4

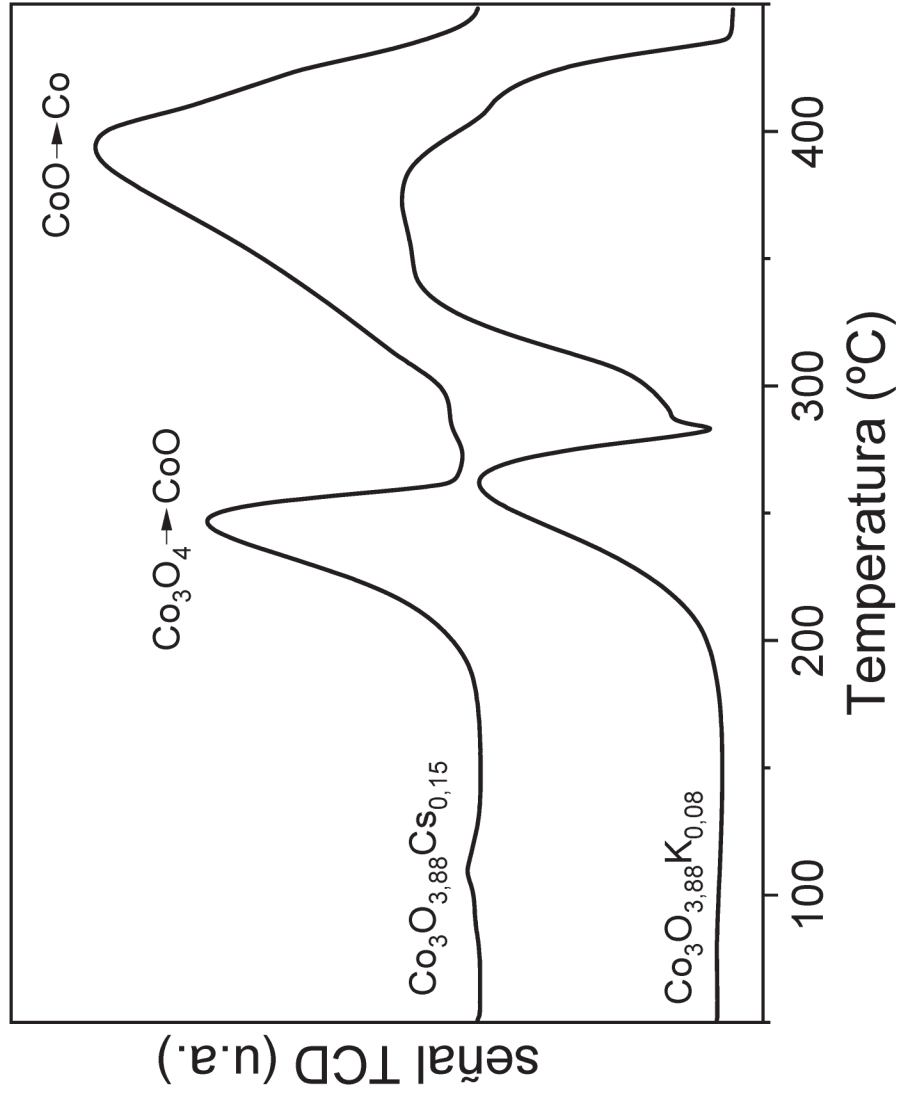


Fig. 5

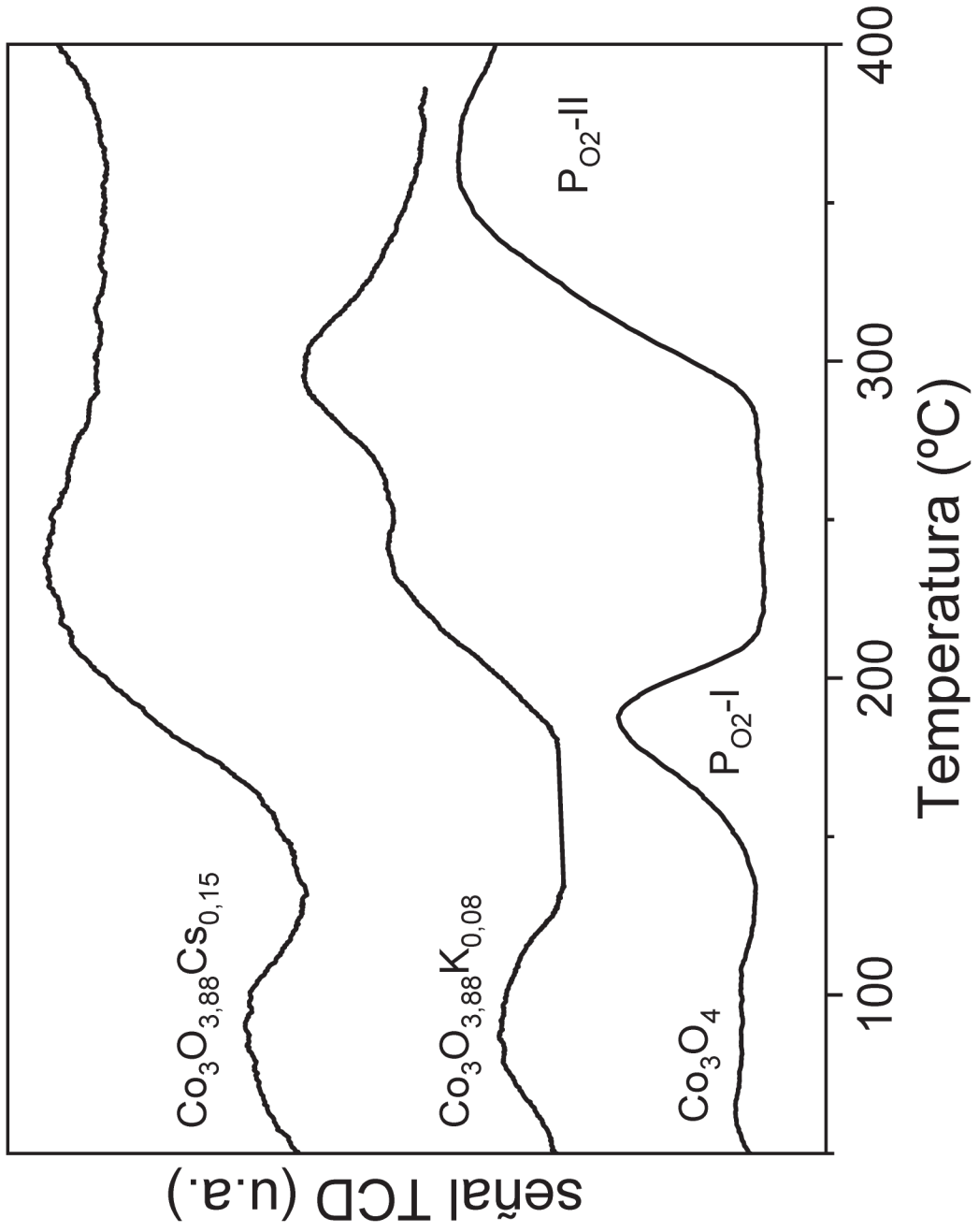


Fig. 6

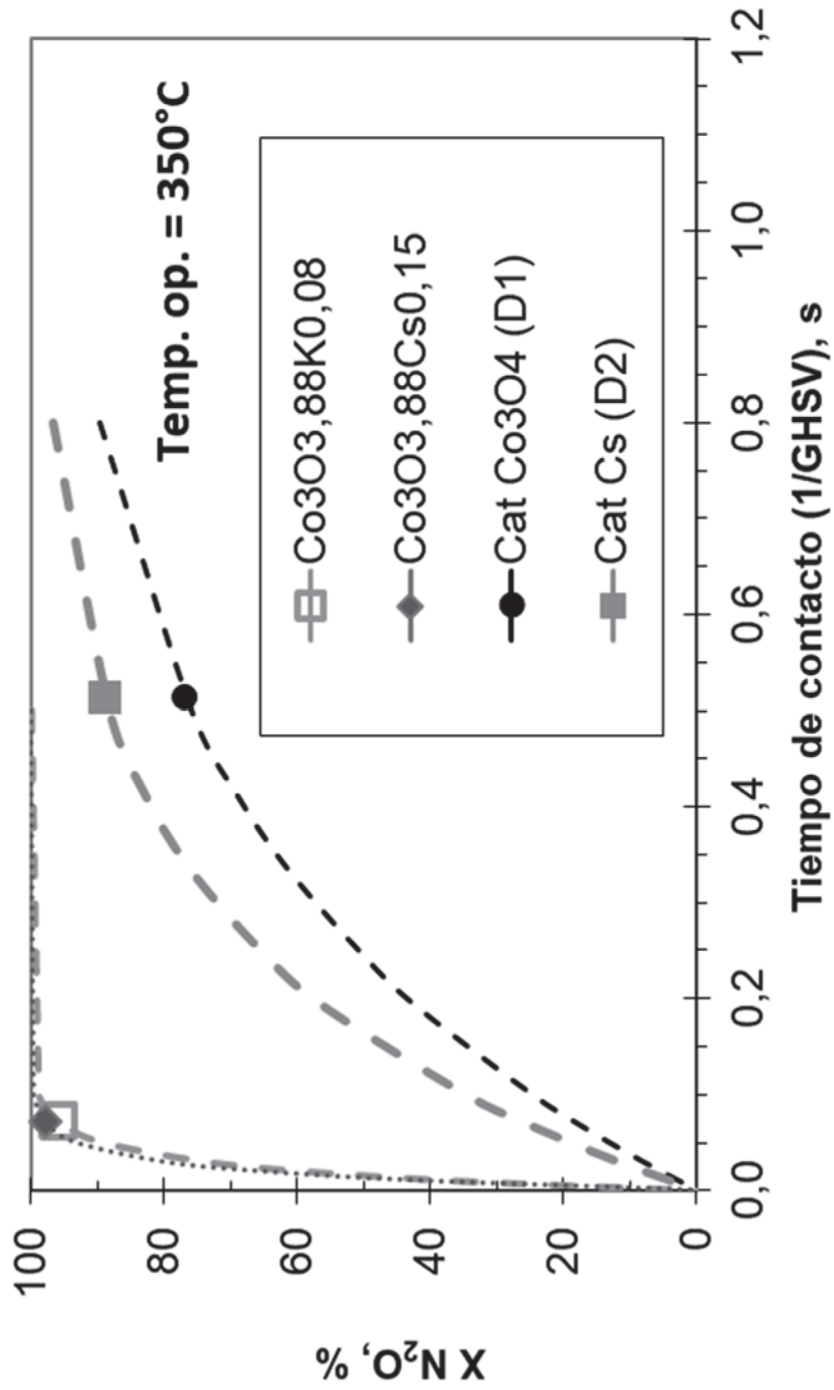


Fig. 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202030167

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.02.2020

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J23/78** (2006.01)
B01J23/75 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP 2007054714 A (UNIV KYOTO et al.) 08/03/2007, Párrafos [0007-0010], [0019], [0022-0031], Ejemplos 3, 4,11, 17.	1-6,11-13
X	JP 2012050969 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 15/03/2012, Párrafos [0008-0019], [0025-0028], Ejemplo 1.	1-6,11-13
X	ASANO et al. Potassium-doped Co ₃ O ₄ catalyst for direct decomposition of N ₂ O. Applied Catalysis B: Environmental, 21/12/2007, Vol. 78, N° 3-4, Páginas 242 - 249, <DOI: doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.016>. 2.1 Preparation of Co ₃ O ₄ catalyst.	1-6,11-13
A	WÓJCIK, SYLWIA, et al. Bulk, Surface and Interface Promotion of Co ₃ O ₄ for the Low-Temperature N ₂ O Decomposition Catalysis. Catalysts, 30/12/2019, Vol. 10, Páginas 41. 2.2.2 Surface promotion, 4.1. Co ₃ O ₄ -Based Promoted Catalysts.	1-13
A	STELMACHOWSKI P et al. Strong electronic promotion of Co ₃ O ₄ towards N ₂ O decomposition by surface alkali dopants. Catalysis Communications, 10/03/2009, Vol. 10, N° 7, Páginas 1062 - 1065, <DOI: doi:10.1016/j.catcom.2008.12.057>. 2. Experimental, 3. Results and discussion.	1-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.06.2020

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 202030167

22 Fecha de presentación de la solicitud: 27.02.2020

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

51 Int. Cl.: **B01J23/78** (2006.01)
B01J23/75 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	PASHA N et al. Studies on cesium doped cobalt oxide catalysts for direct N ₂ O decomposition in the presence of oxygen and steam. <i>Catalysis Communications</i> , 15/11/2008, Vol. 10, Nº 2, Páginas 132 - 136, <DOI: doi:10.1016/j.catcom.2008.06.006>. 2. Experimental, 3. Results and discussion.	1-13
A	ZASADA F et al. Potassium promotion of cobalt spinel catalyst for N ₂ O decomposition-accounted by work function measurements and DFT modelling. <i>Catalysis Letters</i> , 31/12/2008, Vol. 127, Nº 1-2, Páginas 126 - 131, <DOI: doi: 10.1007/s10562-008-9655-6>. 2. Experimental.	1-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.06.2020

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/3

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXPUS, TXPWO, TXPCN, TXPSPJ, TXPSPK, NPL, COMPENDEX, INSPEC, GOOGLE, GOOGLE PATENT, GOOGLE SCHOLAR.