

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 374 470**

②1 Número de solicitud: 201031234

⑤1 Int. Cl.:

C04B 35/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2001.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01F 3/18 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **06.08.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
17.02.2012

⑦1 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦2 Inventor/es: **Fernández Lozano, José Francisco;**
Rubio Marcos, Fernando;
Calvino Casilda, Vanesa y
Bañares González, Miguel Ángel

⑦4 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤4 Título: **Catalizadores jerárquicamente organizados mediante nanodispersión por vía seca.**

⑤7 Resumen:

Catalizadores jerárquicamente organizados mediante nanodispersión por vía seca.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de catalizadores mediante nanodispersión y anclaje de nanopartículas o cluster nanoparticulados de tamaño inferior a 100 nm sobre soportes submicrónicos o micrométricos empleando un proceso de dispersión en vía seca de baja energía. Los catalizadores preparados a temperatura ambiente están caracterizados por presentar nuevas intercalas soporte-nanopartícula capaces de generar nuevas superficies reactivas que favorecen una alta actividad y selectividad catalítica. El tratamiento térmico de estos sistemas catalíticos provoca la formación de especies cristalinas estables generando interfases catalíticamente inactivas al disminuir el número de sitios activos libres.

DESCRIPCIÓN

Catalizadores jerárquicamente organizados mediante nanodispersión por vía seca.

5 **Estado del arte**

La glicerina es una materia prima química renovable, cuyo uso depende de su conversión eficiente a productos de alto valor añadido. Sin embargo, la reactividad de la glicerina proporciona demasiada versatilidad química, conduciendo a una amplia distribución de productos que normalmente impide su aplicación [1-4]. La utilización de co-reactantes para reducir la distribución de productos es un enfoque particularmente efectivo, por ejemplo, la utilización de amoníaco para obtener acrilonitrilo, ambos en fase vapor y en fase líquida proporciona rendimientos del 40% a acrilonitrilo con un 90% de selectividad [5-7]. Al igual que el acrilonitrilo, el carbonato de glicerina es también un producto de alto valor añadido. El carbonato de glicerina es uno de los derivados de la glicerina que tienen más interés científico e industrial gracias al potencial de sus usos finales. La búsqueda de rutas para producir eficientemente carbonato de glicerina a partir de materias primas renovables es un tema fundamental para las diferentes áreas de producción ya que se pueden obtener compuestos que resultan competitivos con aquellos obtenidos a partir de derivados del petróleo [8-10]. Para esta reacción, el dióxido de carbono, se utiliza como agente de carbonilación en condiciones supercríticas [11], sin embargo, se emplean condiciones experimentales severas. Otros agentes de carbonización son el dimetil carbonato [12, 13]; o dialquil carbonatos [14]. La urea es un sugerente agente de carbonilación, por lo que en el año 2000, *Mouloungui y colaboradores* [15], patentaron la síntesis de carbonato de glicerina por carbonilación de glicerol con urea empleando catalizadores heterogéneos de zinc como el sulfato de zinc, el organosulfato de zinc y resinas de intercambio iónica conteniendo zinc. El sulfato de zinc calcinado mostró los mejores resultados por la reacción con urea (rendimientos de carbonato de glicerina del 86% en 2 horas) a 150°C y 40 mbar, eliminando el amoníaco formado durante la reacción. Sin embargo el sulfato de zinc es soluble en glicerina, por lo que se trata de una reacción de catálisis homogénea, pudiéndose ser el catalizador parcialmente recuperado después de la reacción. Los catalizadores heterogéneos, resultan particularmente eficaces en la reacción de carbonilación de glicerina con urea [16, 17], ya que permiten condiciones de reacción más moderadas y buenos rendimientos. Existe por lo tanto un gran beneficio estratégico y medioambiental en el desarrollo de un catalizador heterogéneo para este proceso. Así *Climent y colaboradores* [17] han publicado recientemente la carbonilación de glicerina (rendimientos para carbonato de glicerina del 72% en 5 h) con urea a 145°C empleando catalizadores heterogéneos, como los óxidos básicos (MgO y CaO) y los óxidos mixtos (Al/Mg, Al/Li) derivados de hidrotalcitas con efectivos pares de centros ácido-base [17].

Las reacciones descritas anteriormente poseen un gran valor medioambiental y sostenible; el desarrollo de procesos catalíticos medioambientalmente aceptables precisa catalizadores heterogéneos. De este modo el proceso de preparación de un catalizador es un componente clave en cuanto a su valor medioambiental se refiere.

Las reacciones descritas anteriormente tienen un significativo valor medio ambiental y sostenible, de este modo el desarrollo de procesos catalíticos amigables con el medio ambiente requiere de catalizadores heterogéneos. El proceso de obtención y preparación de estos catalizadores es un componente clave tanto en el valor medio ambiental del catalizador como en el desarrollo de una elevada actividad catalítica (selectividad y conversión de las reacciones involucradas).

Bajo estas premisas recientemente hemos desarrollado un novedoso método de nanodispersión, libre de residuos y sin disolvente orgánicos para el diseño de catalizadores jerárquicamente nanodispersos. En este procedimiento se dispersan nanopartículas sobre la superficie de soportes de escala micrométrica [18, 19]. Este método de nanodispersión abre un amplio abanico de oportunidades para obtener sistemas jerarquizados nano-microsoportados con propiedades extraordinarias, realizados por medio de mezclado de óxidos de diferente naturaleza.

Las intercaras creadas después de la reacción parcial mediante la exposición de ambos óxidos generan la aparición de novedosas e interesantes propiedades debido a los efectos de proximidad y difusión de los materiales involucrados [20, 21], que adquieren una mayor relevancia a nivel nanométrico. De este modo, hemos demostrado que la aparición ferrimagnetismo en el sistema ZnO/Co₃O₄ se encuentran relacionadas con los fenómenos de intercara, a pesar de que los óxidos constituyentes del sistema presenten propiedades diamagnéticas y paramagnéticas a temperatura ambiente, respectivamente [22, 23].

Por lo tanto, la presente invención evalúa los efectos en el procedimiento de preparación de las mezclas de Co₃O₄/ZnO obtenidas por nanodispersión en vía seca. Además, el procedimiento de preparación de la familia de catalizadores modifica la estructura y morfología del sistema Co₃O₄/ZnO. De este modo, las propiedades catalíticas (actividad/selectividad) se modifican y regulan debido a las intercaras generadas en el sistema, ya que ha sido probada en la reacción de carbonilación de glicerina con urea.

Descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de catalizadores que comprende la dispersión en vía seca de nanopartículas o clusters nanoparticulados de tamaño inferior a 100 nm sobre un soporte formado por partículas micrométricas.

En una realización preferida, en el procedimiento descrito las nanopartículas o clusters nanoparticulados son óxidos o hidróxidos metálicos que se seleccionan de la lista que comprende óxidos de aluminio, cobalto, cobre, estaño, níquel,

silicio, titanio, zinc, cerio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, fósforo, antimonio, hierro, circonio o cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente, las nanopartículas o clusters nanoparticulados son de óxidos de cobalto y más preferiblemente de Co_3O_4 .

En otra realización preferida, en el procedimiento descrito las partículas que forman el soporte son de óxidos o hidróxidos metálicos, preferiblemente óxidos de aluminio, zinc, silicio, titanio, circonio, cerio, niobio o combinaciones de los mismos y más preferiblemente de ZnO .

En otra realización preferida, las nanopartículas o clusters nanoparticulados se adicionan a la dispersión en un porcentaje de entre 0,5 a 15 en peso respecto a las partículas del soporte.

En otra realización preferida, los materiales precursores de las nanopartículas y del soporte se someten a un tratamiento de secado.

En otra realización preferida, Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los catalizadores obtenidos se someten a un tratamiento térmico.

Otro aspecto de la invención se refiere a un catalizador obtenible por el procedimiento según se ha descrito anteriormente.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del catalizador descrito para la carbonilación de glicerina con urea.

25 Descripción de las figuras

Figura 1. Micrografía de los materias primas, (a) micropartículas de ZnO y (b) aglomerados Co_3O_4 nanoparticulado. El inserto muestra un detalle de las nanopartículas esféricas de Co_3O_4 obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión. Micrografía, FE-SEM, de las partículas ZnO recubiertas por las nanopartículas de Co_3O_4 adheridas a la superficie después del proceso de nanodispersión en seco. (c) Mezcla de ZnO con un 10% en peso de nanopartículas Co_3O_4 nanoparticulado; (d) Detalle de la micrografía obtenida por TEM de las nanopartículas de Co_3O_4 dispersas en una micropartícula de ZnO con morfología prismática observado en las mezclas con Co_3O_4 en concentraciones superiores al 5% en peso.

Figura 2. Difractogramas de Rayos X correspondientes a las materias primas, las mezclas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ a temperatura ambiente y tratadas térmicamente a $500^\circ\text{C}/36$ h en función de la concentración de Co_3O_4 .

Figura 3. (a) Espectros Raman de las materias primas, de las mezclas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ y así como de las mezclas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ tratadas térmicamente a 500°C durante 36 h en función del contenido Co_3O_4 . (b) Magnificación de los espectros Raman en el rango entre 640 y 760 cm^{-1} de las mezclas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ tratadas térmicamente. La figura 3 (b) presenta la deconvolución mediante una función Lorentziana ajustada al modo Raman asociado a la aparición de la fase espinela (ZnCo_2O_4).

Figura 4. Desarrollo de la actividad catalítica de los sistemas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ para la síntesis de carbonato de glicerina a 145°C durante 4 h.

Figura 5. Representación esquemática de la unión de las nanopartículas a la superficie del ZnO micrométrico obtenida por el método seco nanodispersión, (a) Sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ antes y (b) después del proceso de nanodispersión por vía seca. (c) Magnificación de la superficie del ZnO recubierto jerárquicamente de nanopartículas de Co_3O_4 , donde se puede observar intercaras de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$. (d) Representación esquemática de la formación de la fase espinela después de tratamiento térmico a $500^\circ\text{C}/36$ h.

Figura 6. Mecanismo de la reacción entre el glicerol y urea. Productos de reacción: A uretano glicerol; B carbonato de glicerol; C 5-(hidroximetil)-oxazolidin-2-ona; D (2-metil oxo-1,3-dioxolan-4-il) carbamato.

55 Ejemplos

Procedimiento de Nanodispersión de las mezclas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

Las composiciones con 0,5, 1, 5 y 10% en peso de nanopartículas Co_3O_4 (en lo sucesivo, nombradas como ZCo0.5-Nps, ZCo1 Nps, ZCo5 Nps y ZCo10 Nps, respectivamente) fueron preparadas por la incorporación de las cantidades apropiadas de las nanopartículas de Co_3O_4 y micropartículas de ZnO mediante un procedimiento previamente descrito de nanodispersión por vía seca [18]. El proceso consiste en dispersar las mezclas de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, con bolas de ZrO_2 de 1 mm de diámetro en un contenedor de nylon con capacidad de 60 cm^3 durante 5 min a 50 rpm por medio de un mezclador de tipo turbula. Los óxidos puros ZnO y Co_3O_4 también han estado expuestos al mismo proceso de mezclado para asegurar que no se introducen contribuciones procedentes al desorden estructural producido por el proceso de mezclado. Las materias primas utilizadas en este estudio son óxido de cobalto Co_3O_4 (99,99%) y ZnO (99,99%) de grado analítico los cuales se secaron a 110°C durante 2 horas antes de la nanodispersión en seco.

ES 2 374 470 A1

Morfología Caracterización

El tamaño de partícula y la morfología de los polvos se evaluaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido con emisión de campo, FE-SEM (Hitachi S-4700) y mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, Hitachi H-7100 175) con un voltaje de aceleración de 120 kV. Las muestras analizadas por MET fueron suspendidas en isopropanol.

Caracterización Estructural

La estructura cristalina se determinó por análisis de difracción de rayos X (DRX, Siemens D5000, Munich, Alemania, la radiación de $\text{CuK}\alpha$). Los espectros Raman se obtuvieron en la atmósfera de aire a temperatura ambiente, con una radiación de láser de Ar^+ de 514 nm. La señal es recogida por un espectrómetro Raman provisto de un microscopio (Micro-Raman Renishaw Sistema 1000) y una ventana de medida comprendida entre los 100 cm^{-1} y los 1100 cm^{-1} .

TABLA 1

Principales modos Raman observado en el ZnO y las fases de Co_3O_4 . La intensidad de los picos se tabula desde muy bajas hasta muy intensas, (b: bajo, m: media; f: fuerte, v: muy)

Materiales	Desplazamiento Raman (cm^{-1})/Proceso	Intensidad(u.a)	Referencias
ZnO	203 (2TA; $2E_2^{\text{low}}$)	b	[24,25,29]
	333 ($E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$)	m	
	378 ($A_1\text{TO}$)	m	
	410 ($E_1\text{TO}$)	b	
	438 (E_2^{high})	vf	
	483 (2LA)	vb	
	536 ($2B_1^{\text{low}}$; 2LA)	b	
	574 ($A_1\text{LO}$)	vb	
	590 ($E_1\text{LO}$)	b	
Co_3O_4	481 (E_g)	m	[26,27]
	521 (F_{2g})	m	
	619 (F_{2g})	vf	
	689 (A_{1g})	b	

Procedimiento de reacción en la carbonilación de glicerina con urea

El procedimiento de reacción característico de este trabajo consistió en mezclar en un matraz de fondo redondo de 10 ml, glicerina y urea en cantidades equimolares. Antes de añadir el catalizador, esta mezcla era agitada durante cinco minutos a 300 rpm en un reactor tipo batch dentro de un baño de silicona calentado a 140-145°C. Transcurrido este tipo se añadía el catalizador y la reacción comenzaba. Este proceso se llevaba a cabo en ausencia de disolventes a presión atmosférica eliminando el amoníaco formado durante la reacción haciendo pasar un flujo de aire sobre la mezcla de reacción. La cantidad de catalizador utilizada fue del 6% en peso respecto a la cantidad inicial de glicerina empleada. Transcurridas cuatro horas de reacción, se procedía a la toma de muestra empleando agua para su dilución y extrayendo el catalizador por filtración. El catalizador se lavaba con acetona varias veces y se secaba a temperatura ambiente durante 24 horas para poder ser utilizado posteriormente en un nuevo ciclo de reacción. La reacción era entonces seguida por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases HP5890 provisto con una columna capilar Ultra 2-5% de fenil metil siloxano (50 m) y detector de llama (FID).

15 *Morfología de las mezclas Co₃O₄/ZnO*

En la Figura 1 (a-b) se muestra la morfología de las materias primas ZnO y Co₃O₄. La micrografía FE-SEM, Figura 1 (a), muestra la morfología típica del ZnO que consiste principalmente en partículas prismáticas alargadas y partículas casi cúbica, con tamaños de 0.2-1.0 μm, y un tamaño de partícula promedio de 0,5 μm. La morfología de las nanopartículas de Co₃O₄ es esféricas con un tamaño de 40-50 nm [ver inserto de la Fig. 1 (b)] que forman aglomerados globulares de tamaños comprendidos entre 0,5 a 4 μm Fig. 1 (b). Por otro lado, la imagen FE-SEM de la mezcla de ZnO con un 10% en peso de nanopartículas de Co₃O₄ puede ser observada en la figura. 1 (c). Las micrografías muestran que la mayoría de los aglomerados Co₃O₄ desaparecen y las nanopartículas individuales están adheridas a la superficie del ZnO, Fig. 1 (d). La dispersión y una la adherencia de las nanopartículas podría indicar la aparición de intercaras Co₃O₄/ZnO a temperatura ambiente, debido a la alta reactividad inicial del Co₃O₄ y ZnO. Todas las nanopartículas individuales se dispersan por debajo del 10% en peso de Co₃O₄, pero algunos aglomerados pueden ser observados para concentraciones elevadas de Co₃O₄. Esto significa que para concentraciones ≥ 10% en peso, el límite de dispersión de las nanopartículas sobre las micropartículas de ZnO se ha alcanzado. Es característico del proceso que la morfología de las partículas de ZnO se mantiene invariable como consecuencia de la baja energía utilizada durante el proceso de dispersión. La micrografía TEM, figura. 1 (d), confirma nuevamente la presencia de las intercaras ZnO-Co₃O₄ después del proceso de dispersión en seco.

Caracterización estructural del sistema Co₃O₄/ZnO

Los espectros de difracción de rayos X de las materias primas y las mezclas de Co₃O₄/ZnO, son representadas en la Figura. 2, pueden ser indexadas en base a una mezcla de fase constituido por una fase mayoritaria de ZnO y una minoritaria de Co₃O₄. Como era de esperar, la intensidad de los picos de difracción de la fase Co₃O₄ se hace cada vez más intensa con el aumento de la concentración de Co₃O₄.

Con el fin de verificar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en la estructura de fases, las mezclas fueron tratadas térmicamente a 500°C durante 36 horas. No se observan cambios en el espectro de difracción de rayos X después del tratamiento térmico tal y como se observa en la Figura 2.

No hay evidencia de Co metálico, CoO o cualquier fase adicional diferente a ZnO, Co₃O₄ dentro de la resolución que proporciona la técnica de difracción de Rayos X. La reacción esperada entre Co₃O₄ y ZnO es la formación de una solución sólida Zn_{1-x}Co_xO con estructura tipo wurtzita, que posee los mismos parámetros de red que los del ZnO. Esto explicaría el hecho de que sólo los picos de difracción de ZnO se observan a 500°C. Hay poca diferencia entre los radios iónicos del Co⁺² (0,058 nm) y Zn⁺² (0,060 nm) y, por tanto, cabría esperar un pequeño cambio en el valor del eje c debido a la sustitución de Co⁺² en ZnO. A mayor temperatura, la formación de la fase espinela ZnCo₂O₄ es del mismo modo posible, pero esta fase es isoestructurales con Co₃O₄, y por lo tanto los patrones de difracción de rayos X no pueden diferenciar entre ambas espinelas.

Las mezclas de Co₃O₄/ZnO preparadas por el método de nanodispersión a temperatura ambiente y tratadas térmicamente a 500°C han sido caracterizadas también mediante espectroscopia Raman y los espectros resultante se muestran en la Figura. 3 (a). El ZnO tiene una estructura tipo wurtzita, con dos fórmulas por celda unidad y simetría C_{3v}. Para esta estructura, la teoría de grupos predice los siguientes modos Raman activos A₁+E₁+2E₂ [24, 25]. Estos distintos modos Raman activos del ZnO se pueden observar en la Tabla I, junto con la asignación propuesta. Por otra parte, en la Tabla I también se identifican los principales modos Raman del Co₃O₄, que se puede observar en los espectros Raman de la figura. 3 (a). Teniendo en cuenta que las estructuras espinelas pertenecen al grupo espacial *Fd3m* (O_h⁷), cabría esperar cinco modos Raman activos (A_{1g}+E_g+3F_{2g}). El óxido de cobalto puro exhibe los cinco modos Raman predichos teóricamente en el rango espectral: A_{1g} (689 cm⁻¹); F_{2g} (619, 521 y 191 cm⁻¹) y E_g (481 cm⁻¹). El modo de alta frecuencia, A_{1g}, se ha asignado a las vibraciones relacionadas con el movimiento de los átomos de oxígeno dentro de la unidad octaédrica de la estructura espinela (por ejemplo, el CoO₆ en el Co₃O₄). Su anchura se relaciona con la longitud de los enlaces anión-cation, así como con las distorsiones del poliedro que ocurren en la red de la estructura espinela [26], mientras que los modos F_{2g} y E_g combinan la vibración del tetraedro de la espinela (por ejemplo, el CoO₄ en el Co₃O₄) y los sitios octaédricos [27]. Los espectros Raman del ZnO y del Co₃O₄ como materias primas y de las mezclas Co₃O₄/ZnO, son representados en la Figura. 3 (a), pueden ser indexados en base a una mezcla constituida por dos fases, ZnO y Co₃O₄. Tras el tratamiento térmico de las mezclas Co₃O₄/ZnO a 500°C, las bandas Raman del

óxido de cobalto presentan cambios. La posible difusión del Zn^{+2} en la red cristalina de espinela modifica ligeramente las frecuencias de las vibraciones como se observa en la figura. 3 (b), desplazándolas ligeramente hacia el azul. La banda Raman asociada al movimiento de los átomos de oxígeno dentro de la unidad octaédrica, A_{1g} , en el Co_3O_4 es la más intensa para cualquier concentración de Co_3O_4 . Por otra parte, la nanodispersión de Co_3O_4 produce un ligero ensanchamiento del modo Raman A_{1g} y la aparición de una doble banda para tratamientos térmicos de $500^\circ C$. La segunda banda se puede atribuir a la aparición de la fase espinela $ZnCo_2O_4$ a $\sim 714\text{ cm}^{-1}$ que emerge de forma concomitante, la figura 3 (b). En realidad, para concentraciones de Co_3O_4 tan bajas como 0,5% en peso, la formación de la espinela $ZnCo_2O_4$ es observada claramente. La formación de la espinela requiere una amplia difusión de los átomos de Zn^{+2} y por lo tanto esta favorecido por el largo tiempo de calcinación a las que son sometidas las mezclas, 36 horas. Recientemente, ha sido descrito en este sistema la formación de la fase espinela a baja temperatura $\sim 400^\circ C$ [28], que podría estar relacionado con la fenómenos de difusión de cationes de Zn^{+2} .

En resumen, la espectroscopia Raman evidencia una reacción de intercara de forma progresiva en las mezclas Co_3O_4/ZnO , que se produce por la efectiva dispersión de las nanopartículas sobre la superficie del ZnO. Los tratamientos térmicos prolongados a baja temperatura permiten la difusión de los cationes de Zn y por lo tanto la formación de nuevas estructuras de tipo espinela, $ZnCo_2O_4$. Los cationes de Zn son activos a temperaturas cercanas a los $400^\circ C$ debido a la desorción térmica de Zinc intersticial (Zn_i^{+}) y la formación de vacantes de oxígeno superficiales (V_o). Este comportamiento facilita la volatilización de los cationes de Zn de la red cristalina de la wurtzita y la difusión del zinc en las partículas más cercanas, en este caso particular Co_3O_4 , promoviendo así la reacción de estado sólido durante el tratamiento térmico [22, 29].

Medidas de actividad del sistema catalítico Co_3O_4/ZnO

Según los estudios realizados hasta el momento sobre la reacción de carbonilación de glicerina con urea, urea reacciona con glicerina cuando la mezcla se calienta en presencia de un catalizador. El mecanismo de reacción propuesto sigue cuatro pasos posibles: (I) carbamoiación de glicerina a gliceroluretano (A), (II) carbonilación de gliceroluretano a carbonato de glicerina (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) (B) con abstracción de amoníaco o (III) carbonilación de gliceroluretano a 5-(hidroximetil)oxazolidin-2-ona (C) sin abstracción de amoníaco y (IV) carbonato de glicerina puede reaccionar con otra molécula de urea para dar carbamato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil (D), disminuyendo la selectividad a carbonato de glicerina [15, 17], ver Fig 6.

La Figura 4 muestra los resultados de actividad obtenidos durante la carbonilación de glicerina utilizando como catalizadores los óxidos puros de Co_3O_4 y ZnO, el sistema catalítico Co_3O_4/ZnO preparado por nanodispersión por vía seca a temperatura ambiente y tratado térmicamente a $500^\circ C/36\text{ h}$. El ZnO puro no resultó ser mucho más activo que la reacción sin catalizador, lo que está de acuerdo con los resultados publicados en la bibliografía [30]. Sin embargo, el óxido puro de Co_3O_4 resultó ser más activo y selectivo. La mezcla de ambos óxidos muestra actividad catalítica dependiendo del procedimiento de preparación y temperatura de tratamiento. La actividad catalítica aumenta de forma considerable con la cantidad de óxido de cobalto dispersado sobre óxido de zinc en las muestras preparadas a temperatura ambiente, sin embargo aumenta ligeramente para la serie de muestras calcinadas a $500^\circ C$ (Figura 4). Esto demuestra que la calcinación de las muestras disminuye su actividad catalítica. La serie de muestras del 1% en peso de Co_3O_4 dispersado en ZnO a temperatura ambiente mostraron 100% de selectividad a el carbonato de glicerina pero solo resultaron ligeramente más activas que la reacción blanco sin catalizador; para mayores concentraciones de Co_3O_4 dispersado sobre ZnO (10% en peso) la conversión alcanza 69% y 97% de selectividad a carbonato de glicerina en 4 horas de reacción. El comportamiento de esta serie difiere de otras ya estudiadas previamente [17], donde se mostraban conversión total y selectividades de alrededor del 75% a carbonato de glicerina en 5 horas de reacción. Por otro lado, la calcinación de la serie Co_3O_4/ZnO a $500^\circ C$ no mejora su actividad catalítica respecto a la serie Co_3O_4/ZnO .

Cuando las nanopartículas de Co_3O_4 se dispersan en las micropartículas de ZnO, los sistemas Co_3O_4/ZnO resultaban catalíticamente más activos ya que el método de preparación por nanodispersión deja bien dispersos en el sistema los centros activos libres Co_3O_4 . Con la calcinación de las muestras el fenómeno que tiene lugar se puede explicar de la siguiente manera: las micropartículas de ZnO puede interactuar con las nanopartículas de Co_3O_4 y formar especies inactivas tales como $ZnCo_2O_4$, lo que se confirma por Espectroscopia Raman, disminuyendo en el sistema el número de centros activos libres de Co_3O_4 . La espinela de óxido de cobalto y zinc, $ZnCo_2O_4$, muestra muy poca actividad catalítica debido a la restricción de las especies activas de cobalto en su estructura tetraédrica. Un aumento de la cantidad de óxido de cobalto en el sistema (desde 1 al 10% en peso) conduce a un aumento en la actividad catalítica siendo dicho aumento menos significativo en el caso de las muestras calcinadas ya que la principal fase presente en su composición es la fase inactiva tipo espinela. Por último, el sistema catalítico $ZnCo_2O_4/ZnO$ resultó ser completamente recuperable y reutilizable hasta tres veces sin mostrar pérdida significativa de actividad y selectividad en la reacción de la carbonilación de glicerina.

Para concluir, los sistemas Co_3O_4/ZnO preparados por nanodispersión en seco a temperatura ambiente mostraron los mejores resultados comparados con los óxidos puros de partida y con los sistemas Co_3O_4/ZnO calcinados a $500^\circ C/36\text{ h}$. Concretamente las muestras con concentraciones de Co_3O_4 elevadas (10% en peso) mostraron la mejor actividad (por encima de 69% de conversión y 97% de selectividad a carbonato de glicerina) demostrando que una buena dispersión de los centros activos catalíticos de Co_3O_4 en la interfase del sistema, juega un papel crucial durante la reacción. Los resultados destacan la importancia del método de síntesis utilizado en la preparación de este sistema catalítico heterogéneo.

La fenomenología descrita aquí, se puede interpretar como un modelo simple basado en la formación de las intercaras $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ a temperatura ambiente y la formación de nuevas fases cristalinas, ZnCo_2O_4 , para tratamientos térmicos de baja temperatura, ver Fig. 5. Así por lo tanto, la Figura 5 (a) y (b) muestran una representación esquemática de una partícula individual de ZnO jerárquicamente recubierta con nanopartículas Co_3O_4 mediante el método de nanodispersión en seco. La dispersión y la adherencia de las nanopartículas puede indicar que se produce una reacción espontánea a temperatura ambiente, entre estos materiales, debido a la alta reactividad inicial del Co_3O_4 y del ZnO [19]. La Figura 5 (c) muestra la magnificación de la superficie del ZnO donde se puede observar la formación de nuevas intercaras entre las micropartículas de ZnO y nanopartículas de Co_3O_4 . El proceso de nanodispersión en seco realizado para mezclar el ZnO y el Co_3O_4 crea nuevas superficies reactivas (según lo evidenciado por FE-SEM y TEM) que pueden favorecer la actividad catalítica. Esta nueva forma desaglomeración de nanopartículas ha sido aplicada en la reacción de carbonilación de glicerol con la urea produciendo nuevas propiedades en las intercaras con una alta actividad y selectividad catalítica. La alta reactividad de ZnO puede promover una mayor disponibilidad de cationes de Zn para difundir en las nanopartículas de Co_3O_4 , y por lo tanto formar especies cristalinas estables con estructura espinela, ZnCo_2O_4 , cuando el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fue tratado térmicamente a 500°C durante 36 h como se puede observar en la figura. 5 (d). El tratamiento térmico provoca la formación de especies catalíticamente inactivas como ZnCo_2O_4 al disminuir el número de sitios activos libres del Co_3O_4 .

Bibliografía utilizada

- [1] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 4434.
- [2] R. R. Soares, D. A. Simonetti and J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3982.
- [3] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi and C. Della Pina, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **111** (2009) 788.
- [4] M.O Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Recent Patents on Chemical Engineering.* **2** (2009) 11.
- [5] M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *ChemSusChem.* **1** (2008) 511. (DOI: 10.1002/cssc.200800023).
- [6] V. Calvino-Casilda, M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Green Chemistry.* **11** (2009) 939.
- [7] V. Calvino-Casilda, M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Applied Catalysis B: Environmental.* **95** (2010) 192.
- [8] J. H. Teles, N. Rieber and W. Harder, US Patent. 5 359 094 (1994).
- [9] J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M.C. Villarán-Velasco, *App. Catal. A: General.* **366** (2009) 315.
- [10] C. Vieville, J.W. Yoo, S. Pelet and Z. Mouloungui, *Catal. Lett.* **56** (1998) 245.
- [11] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito and C. Pastore, *J. Molecular Catalysis A: Chemical.* **257** (2006) 149.
- [12] J. Ochoa-Gómez, Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria and M. C. Villaran-Velasco, *Applied Catalysis A: General.* **366** (2009) 315.
- [13] Z. Herseczki, T. Varga and G Marton, *Int. J. Chem. Reactor Engineering,* **7** (2009) A87.
- [14] A Takagaki, K Iwatani, S Nishimura, K Ebitani, *Green Chem.* **12** (2010) 578.
- [15] S. Claude, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A Gaset, US Patent. 6025504 (2000).
- [16] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito and C. Ferragina, *J. Catal.* **268** (2009) 106.
- [17] M. J. Climent, A. Corma, P. de Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, *J. Catal.* **269** (2010) 140.
- [18] J. F. Fernández, I. Lorite, F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. A. García, A. Quesada M. S. Martín-González, J. L. Costa-Krämer, Patent Numbers. WO2010010220-A1; ES2332079-A1 (2010), to Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC.
- [19] M. S. Martín-González, M. A. García, I. Lorite, J. L. Costa-Krämer, F. Rubio-Marcos, N. Carmona and J. F. Fernández, *Journal of the Electrochemical Society.* **157** (2010) E31-E35.

- [20] A. Brinkman, M. Huijben, M. Van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. Van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank & H. Hilgenkamp, *Nature Materials*. **6** (2007) 493.
- [21] F. Y. Bruno, J. García-Barriocal, M. Torija, A. Rivera, Z. Sefrioui, C. Leighton, C. Leon and J. Santamaría, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 082106.
- [22] A. Quesada, M. A. García, M. Andrés, A. Hernando, J. F. Fernández, A. C. Caballero, M. S. Martín-González and F. Briones, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 113909.
- [23] M. S. Martín-González, J. F. Fernández, F. Rubio-Marcos, I. Lorite, J. L. Costa-Krämer, A. Quesada, M. A. Bañares and J. L. G. Fierro, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 083905.
- [24] R. Cusco, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang and M.J. Callahan, *Phys Rev. B*. **75** (2007) 165202.
- [25] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181** (1969) 1351.
- [26] S. Z. V. Marinkovic, N. Romecevic, *Sci. Direct.* **27** (2007) 903.
- [27] C. F. Windisch, G. J. Exarhos, K. F. Ferris, M. H. Engelhard and D. C. Stewart, *Thin Solid Films*. **45** (2001) 398.
- [28] M. Peiteado, S. Sturm, A. C. Caballero, D. Makovec, *J Ceram Soc Jpn.* **118** (2010) 337.
- [29] F. Rubio-Marcos, A. Quesada, M. A. García, M. A. Bañares, J. L. García Fierro, M. S. Martín-González, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, *J. Solid. State. Chem.* **182** (2009) 1211.
- [30] W. M. Shaheen and M. M. Selim, *Int. J. Inorg. Mat.* **3** (2001) 417.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de obtención de catalizadores que comprende la dispersión en vía seca de nanopartículas o clusters nanoparticulados de tamaño inferior a 100 nm sobre un soporte formado por partículas micrométricas.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde las nanopartículas o clusters nanoparticulados son óxidos o hidróxidos metálicos que se seleccionan de la lista que comprende óxidos o hidróxidos de aluminio, cobalto, cobre, estaño, níquel, silicio, titanio, zinc, cerio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, fósforo, antimonio, hierro, circonio o cualquiera de sus combinaciones.

3. Procedimiento según la reivindicación 2 donde las nanopartículas o clusters nanoparticulados son de óxidos de cobalto.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 3 donde el óxido de cobalto es Co_3O_4 .

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde las partículas que forman el soporte son de óxidos metálicos.

20 6. Procedimiento según la reivindicación 5 donde las partículas que forman el soporte son de óxidos o hidróxidos de aluminio, zinc, silicio, titanio, circonio, cerio, niobio, o combinaciones de los mismos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde las partículas que forman el soporte son de ZnO .

25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde las nanopartículas o clusters nanoparticulados se adicionan a la dispersión en un porcentaje de entre 0,5 a 15 en peso respecto a las partículas del soporte.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los materiales precursores de las nanopartículas y del soporte se someten a un tratamiento de secado.

30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los catalizadores obtenidos se someten a un tratamiento térmico.

11. Catalizador obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

35 12. Uso del catalizador según la reivindicación 10 para la carbonilación de glicerina con urea.

40

45

50

55

60

65

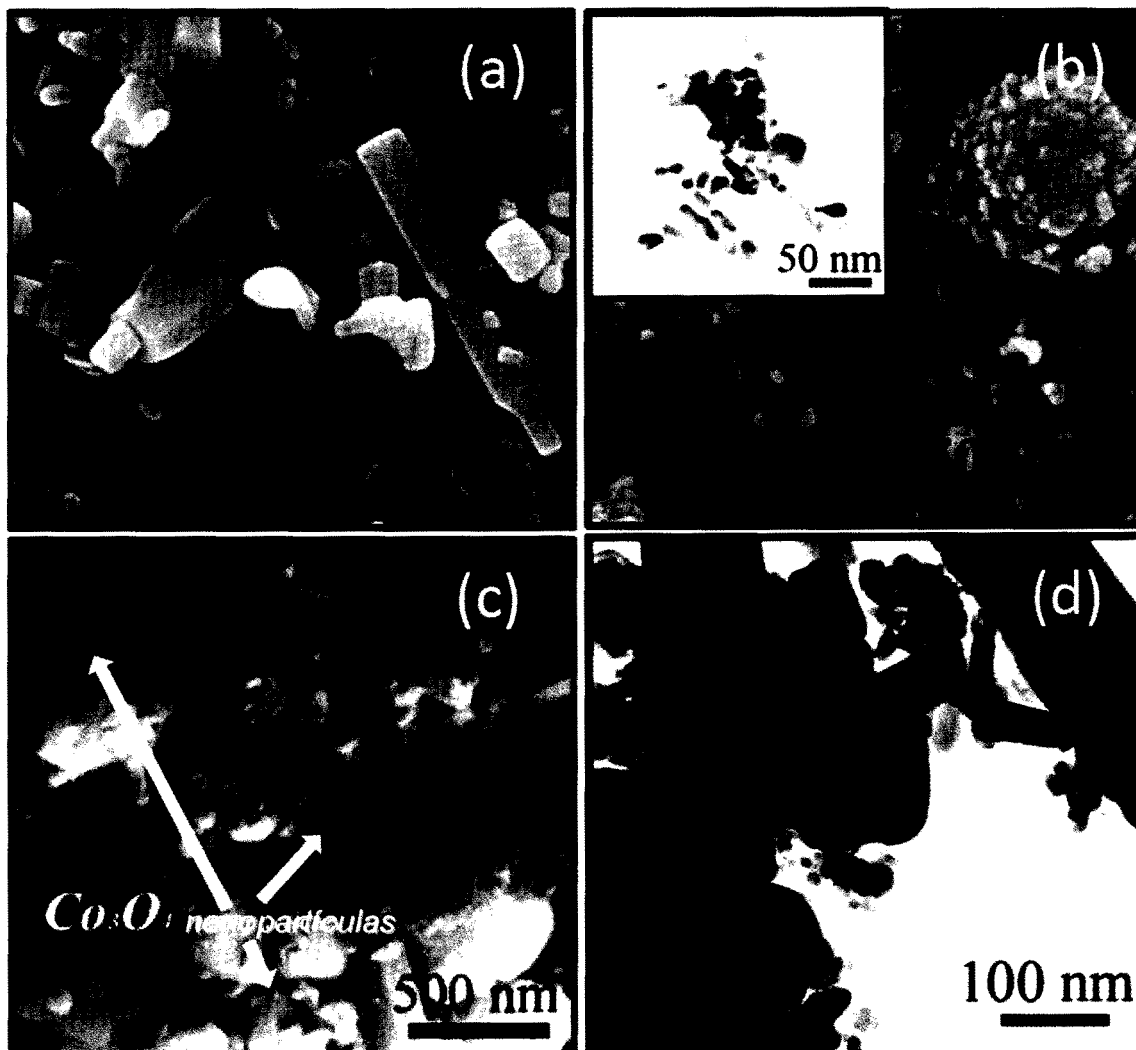


Fig.1

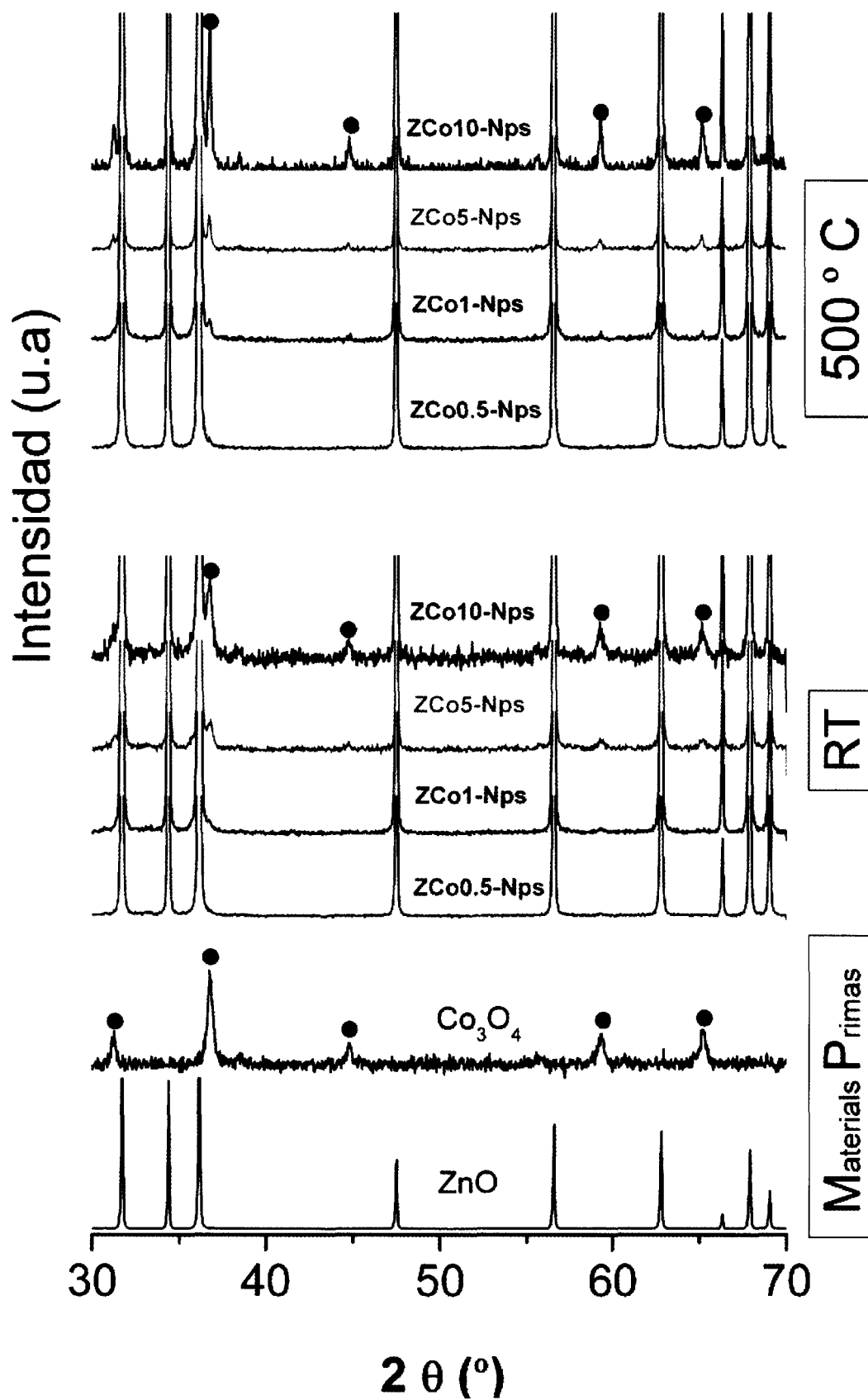


Fig.2

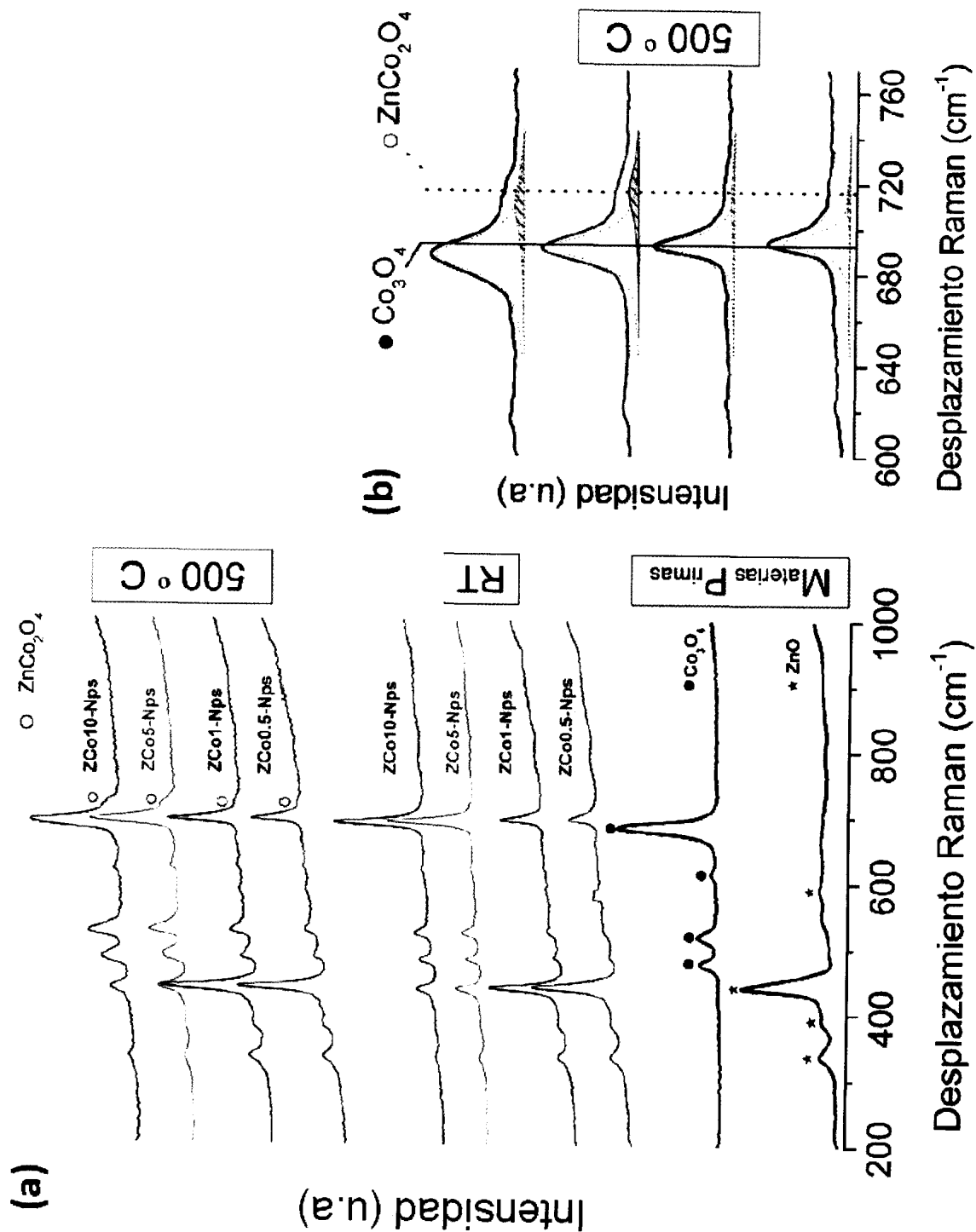


Fig. 3

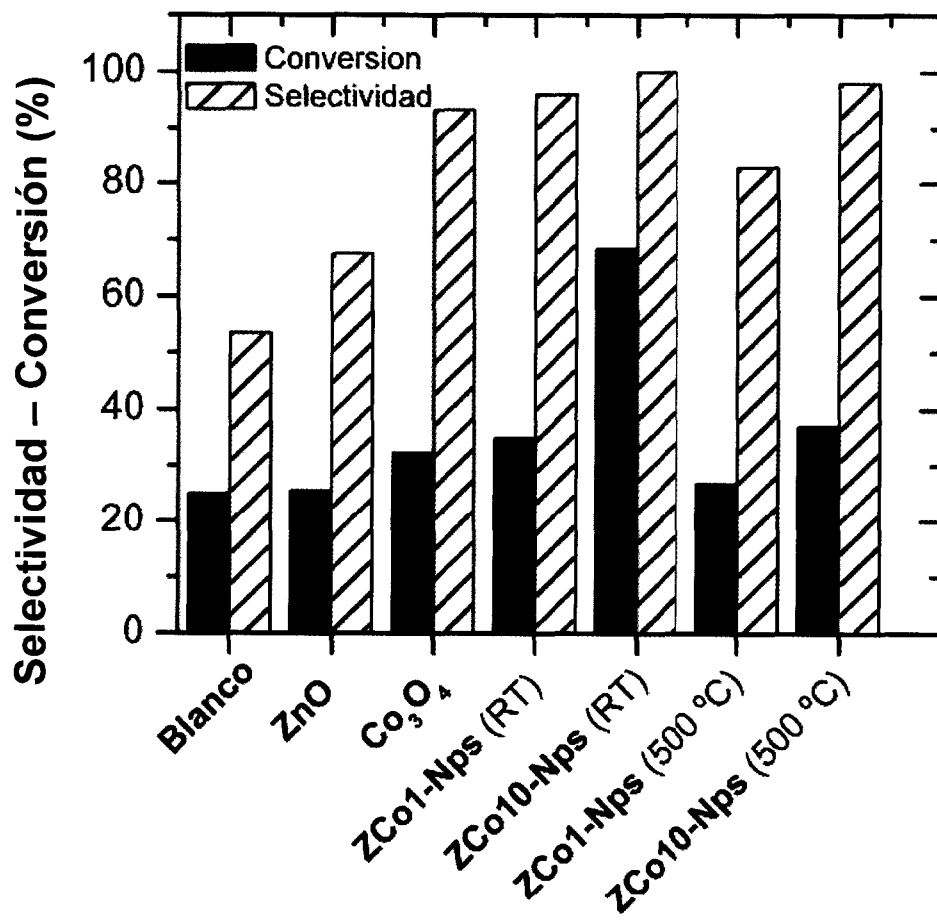
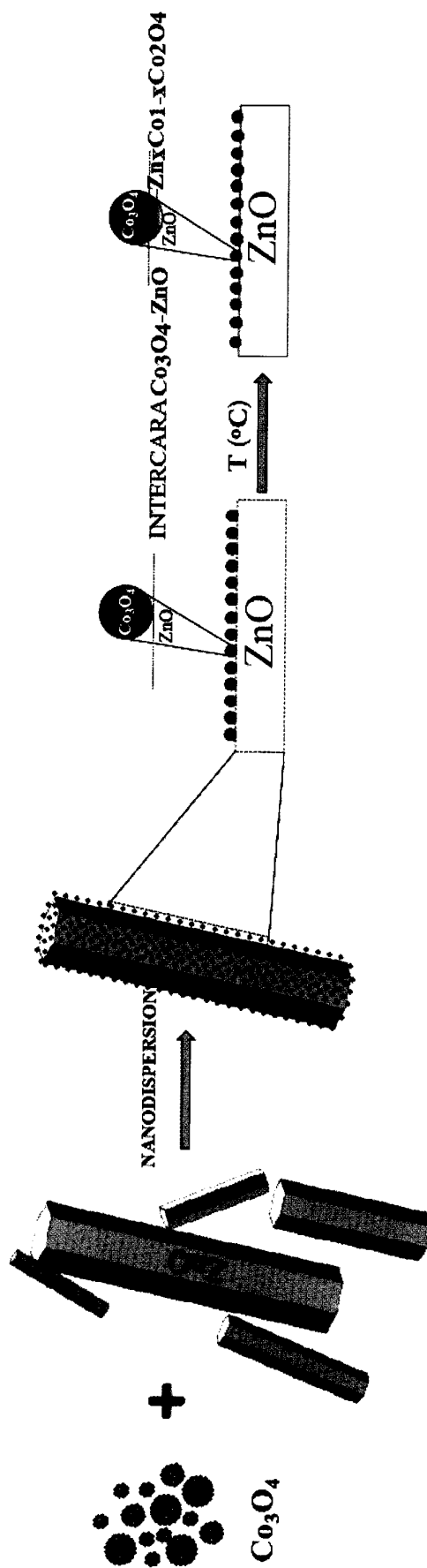


Fig.4

Fig.5



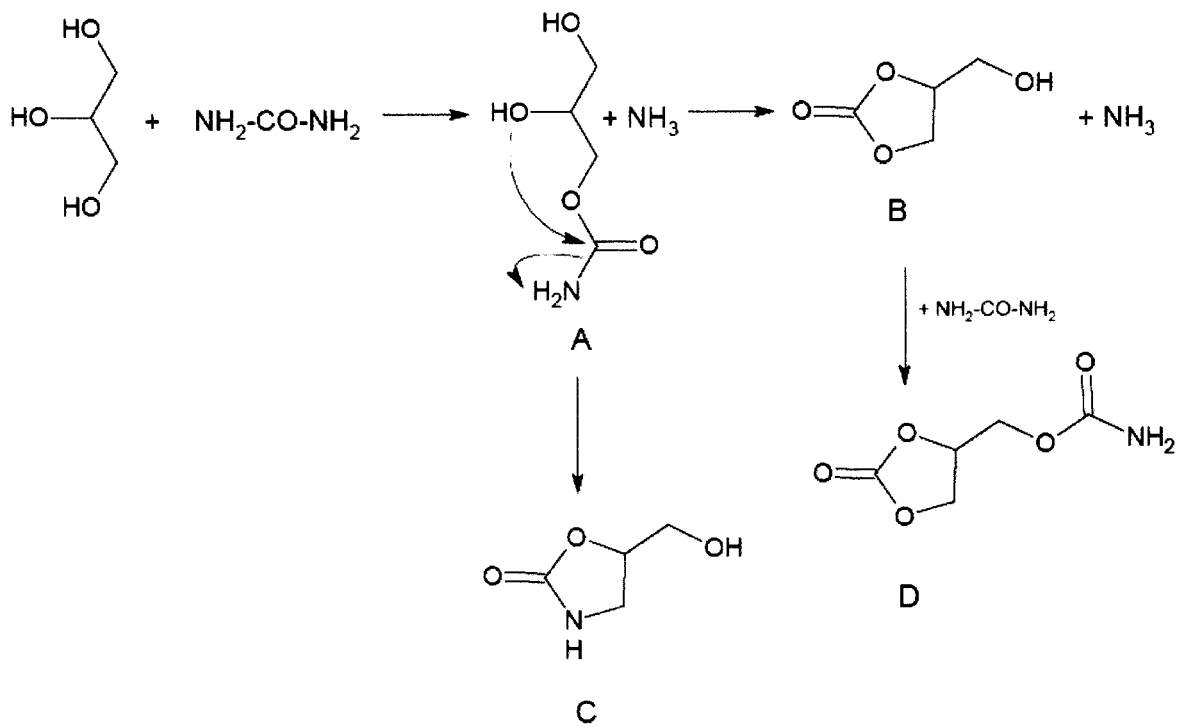


Fig.6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031234

②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.08.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2332079 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 25.01.2010, página 3, líneas 31-51; página 4, líneas 58-69; página 5, líneas 4-24; página 6, líneas 44-46; ejemplo 1.	1-8
X	CHERNAVSKII, P.A. et al. "Size Distribution of Cobalt Particles in Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis" KINETICS AND CATALYSIS, Vol. 44 nº 5 2003 páginas 718-723, abstract, experimental.	11
A	BARTHE, L et al. "Dry impregnation in fluidized bed: Drying and calcination effect on nanoparticles dispersion and location in a porous support". CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN 2008 Vol. 86 páginas 349-358, abstract.	

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
27.10.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B35/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B01J23/75 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01F3/18 (2006.01)

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

C04B, B82Y, B01J, B01F

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, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.10.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 9,10,12	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 12	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2332079 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION)	25.01.2010
D02	CHERNAVSKII, P.A. et al. "Size Distribution of Cobalt Particles in Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis" KINETICS AND CATALYSIS, Vol. 44 Nº 5 2003 páginas 718-723, abstract, experimental.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de las reivindicaciones 1-8 y 11 es un procedimiento de obtención de catalizadores basado en la dispersión en vía seca, así como los catalizadores resultantes del mismo.

El documento D01 describe un procedimiento para la dispersión de nanopartículas, de igual o diferente morfología y/o naturaleza, en el que al menos uno de dichos tipos de nanopartículas presenta un tamaño menor a 100nm. La dispersión se realiza en otras partículas soporte o en un sustrato y comprende su agitación en seco. Preferiblemente, las nanopartículas de dispersan en una proporción menor de un 5%. En una realización preferida, las nanopartículas se seleccionan entre Al_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , NiO , SiO_2 , SnO , TiO_2 , ZnO y las partículas soporte entre Al_2O_3 , NiO o ZnO .

De este modo, las dispersiones obtenidas pueden utilizarse en diversos sectores de la industria entre otros de catálisis (página 3, líneas 31 - 51; página 4, líneas 58 - 69; página 5, líneas 4 - 24; página 6, líneas 44-46 y ejemplo 1).

En el documento D02 se estudia la dispersión de nanopartículas de Co_3O_4 (6-10 nm) sobre soportes de Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2 para su uso como catalizadores, siendo la proporción de Co_3O_3 del 10% en peso (apartados abstract, experimental).

Así por tanto las características técnicas de las reivindicaciones 1-8 y 11 son conocidas de los documentos D01-D02.

En consecuencia se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

La diferencia entre lo divulgado entre los documentos D01-D02 y el objeto de las reivindicaciones 9-10 de la presente solicitud radica en el tratamiento de secado de los materiales precursores y el tratamiento térmico de los catalizadores obtenidos. Si bien en estos documentos no están recogidos dichos tratamientos y se puede reconocer la novedad del procedimiento, no es posible reconocer su actividad inventiva ya que, en ausencia de elementos técnicos que definan las condiciones de operación, estos tratamientos corresponden a tratamientos habituales y conocidos por el experto de la materia en el procesamiento de catalizadores.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 9 y 10 carece actividad inventiva (Artículo 8.1).

Ninguno de los documentos D01-D02 divulga el uso de un catalizador de nanopartículas de Co_3O_4 dispersas sobre un soporte de ZnO para la carbonilación de glicerina con urea. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho uso a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicación 12 es nuevo e implica actividad inventiva de acuerdo con los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.