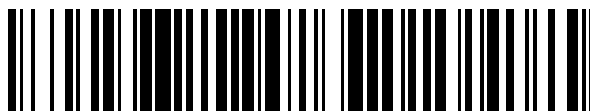


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 769**

51 Int. Cl.:
B01J 23/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07786800 .8**
96 Fecha de presentación: **22.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2038054**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de materiales sólidos de tamaño nanométrico uniforme mediante precipitación continua**

30 Prioridad:
23.06.2006 EP 06115928

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

73 Titular/es:
**YARA INTERNATIONAL ASA
P.O. BOX 2464 SOLLI
0202 OSLO, NO**

72 Inventor/es:
**PÉREZ RAMÍREZ, Javier;
ABELLÓ CROS, Sonia;
SANTIAGO REDONDO, Marta;
SCHELVER, Morten y
WALLER, David**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

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).

ES 2 383 769 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de materiales sólidos de tamaño nanométrico uniforme mediante precipitación continua.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales sólidos de tamaño nanométrico con una distribución de tamaños sustancialmente uniforme y una distribución de tamaños de poro sustancialmente uniforme, mediante precipitación continua en un microrreactor bajo temperatura constante, pH constante y tiempo de permanencia preseleccionado. Asimismo, la presente invención se refiere a hidrotalcitas, dawsonitas y alúminas con una morfología definida, una distribución de tamaños de partícula estrecha y tamaños de poro específicos, que pueden prepararse mediante el procedimiento de la invención.

Antecedentes de la técnica

La precipitación es uno de los procedimientos aplicados más frecuentemente en la preparación de precursores de catalizadores y materiales de soporte con buena dispersión de los componentes tanto a escala de laboratorio como a escala industrial (R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, *Catalysis: An integrated approach*, 2a edición, Elsevier Science, The Netherlands, 1999; F. Schütz, K. Unger, en: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 2 (editores: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, páginas 72 a 86). Este procedimiento se pone en práctica generalmente en un modo por lotes e implica alimentar una solución que contiene los cationes y una solución que contiene el agente de precipitación (típicamente hidróxidos o (bi)carbonatos o ambos) en un recipiente bajo agitación mecánica a pH constante o variable. El tiempo, la temperatura, la velocidad de agitación, el pH y el orden en que se ponen en contacto las soluciones catiónicas y aniónicas son parámetros críticos que presentan un impacto sobre las características del material final (S.K. Yun, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 7:348, 1995). Una desventaja bien conocida asociada a la coprecipitación se refiere a la presencia de gradientes de pH debido a la agitación inefectiva del volumen del reactor. Los gradientes de pH locales resultarán en un procedimiento de precipitación ineficiente (la precipitación secuencial o la falta absoluta de precipitación), lo que puede generar productos secundarios.

Una desventaja adicional en el caso de la precipitación llevada a cabo en un modo de lotes, en el que los agentes de precipitación se añaden a la solución catiónica en el recipiente de precipitación o viceversa, es que el pH no es constante durante el procedimiento, conduciendo a la precipitación preferida del componente que presenta la solubilidad más baja, resultando en la formación de un producto no homogéneo.

Lo más importante es que el tiempo de permanencia de las partículas de precipitado y la concentración de los reactivos varían durante el procedimiento de precipitación, y el grado de nucleación, y principalmente el crecimiento de los cristales, varían de manera acentuada entre los productos iniciales y finales (P. Courty, C. Marcilly, en: *Preparation of Catalysts III*, Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 16 (editores: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1983, páginas 485 a 517). Esto impide mantener una calidad constante del producto durante la totalidad del procedimiento de precipitación, lo que con frecuencia resulta esencial para la aplicación posterior de los materiales resultantes. Las características mencionadas anteriormente dificultan mucho la escalabilidad de los procedimientos descritos en el estado de la técnica, ya que las características del producto pueden variar a lo largo del procedimiento de precipitación.

Por lo tanto, resultan necesarios nuevos procedimientos para superar dichas desventajas con el fin de conseguir materiales más eficientes para aplicaciones industriales, respectivamente.

Se han descrito en la técnica anterior algunos procedimientos para la precipitación continua de materiales más homogéneos. Por ejemplo, el documento WO 2004/043597 describe un procedimiento continuo para preparar un cogel catalizador altamente homogéneo de sílice amorfo-alúmina a partir de tres soluciones acuosas bajo agitación vigorosa en dos cámaras de reacción.

El documento GB 1132831 describe un procedimiento para la precipitación continua de productos inorgánicos en forma de geles, en el que se ajusta continuamente el pH en las soluciones de alimentación. Dicho procedimiento se lleva a cabo con tiempos de permanencia de entre 2 y 4 minutos y el pH se controla mediante la adición de reactivos.

El documento GB 1255620 describe un procedimiento para la precipitación continua de pigmentos, en el que se utilizan dos cámaras de reacción.

Sin embargo, dichos procedimientos continuos no presentan una amplia aplicabilidad, conllevan tiempos de permanencia sustancialmente prolongados, comprenden más de una cámara de reacción, miden el pH en el interior de la cámara de reacción y/o controlan el pH mediante la adición de reactivos, y la escalabilidad del procedimiento es laboriosa.

La solicitud WO 03/057362 describe un procedimiento y un aparato para la producción de nanopartículas mediante la utilización de un reactor miniaturizado de flujo continuo en un reactor ultraminiaturizado (con volúmenes de entre 1×10^{-5} y 1×10^{-11} litros) que presenta, por lo tanto, unos tiempos de permanencia extremadamente cortos, que se aplica a la preparación de un número limitado de materiales.

La solicitud DE 102004038029 describe un procedimiento y el aparato correspondiente para la precipitación continua de productos de tamaño nano en un microrreactor y se considera, por lo tanto, la técnica anterior más similar. Dicho procedimiento se caracteriza porque se preparan partículas primarias a partir de flujos de líquido introducidos en el microrreactor a presión elevada por medio de bombas y boquillas. Debido a la elevada presión, el tiempo de permanencia medio es muy pequeño (del orden de milisegundos) y sólo puede regularse en un intervalo estrecho.

Sumario de la invención

Por lo tanto, el problema que debe resolver la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de materiales sólidos de tamaño nanométrico de morfología homogénea, tamaño de partícula uniforme y distribución de tamaños de poro uniforme mediante un procedimiento más simple y más versátil que la técnica anterior, que permita la preparación de un amplio intervalo de materiales con propiedades que puedan ajustarse ampliamente, dando lugar a materiales que presenten propiedades mejoradas en comparación con los materiales utilizados actualmente en la industria.

Dicho problema se resuelve mediante el procedimiento para la preparación de materiales sólidos de tamaño nanométrico según un primer aspecto de la presente invención, mediante precipitación continua bajo temperatura y pH constantes, que comprende:

- alimentar con por lo menos dos soluciones a presión atmosférica un reactor de pequeño tamaño, de un volumen de entre 0,5 y 100ml, a tasas de alimentación controladas, con el fin de obtener un tiempo de permanencia preseleccionado en el reactor pequeño inferior a 36 segundos,
- agitar las soluciones en el reactor pequeño utilizando un elemento giratorio para obtener números de Reynolds del impulsor superiores a 10^4 , y
- mantener un pH constante de la mezcla mediante la utilización de una sonda de pH en línea situada en la salida del reactor pequeño, que regula la tasa de alimentación de las soluciones según corresponda.

Inesperadamente, mediante la realización de la precipitación en modo continuo en un microrreactor bajo temperatura constante, pH constante y un tiempo de permanencia preseleccionado, controlando estos dos últimos parámetros a partir del flujo de las soluciones de alimentación y bajo agitación, se obtienen materiales sólidos de tamaño nanométrico de morfología homogénea, distribución de tamaño uniforme y distribución de tamaños de poro uniforme. El pequeño tamaño del reactor permite una agitación más eficiente, evitando la producción de gradientes de pH o volúmenes muertos en la cámara de reacción.

Una ventaja del procedimiento según la presente invención es que permite ajustar el tamaño, morfología y composición del precipitado final mediante la modificación del tiempo de permanencia, el pH y la velocidad de agitación. Las dos primeras variables están determinadas por la concentración y el flujo de las soluciones de alimentación. La posibilidad de ajustar estas propiedades permite preparar diversos materiales de tamaño, morfología y composición controladas.

Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención permite seleccionar un amplio intervalo de tiempos de permanencia dependiendo de la tasa de bombeo. Para un valor de pH y velocidad de agitación dados, dependiendo del tiempo de permanencia seleccionado, pueden obtenerse materiales con diferentes propiedades relacionadas con el tamaño, la morfología, el área superficial y el tamaño de poro.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención resulta muy versátil, permitiendo no sólo fabricar materiales de propiedades uniformes, sino también obtener materiales con propiedades netamente diferentes de un material a otro. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, pueden prepararse mediante el procedimiento de la invención materiales con propiedades sin precedentes y rendimientos superiores en aplicaciones industriales, especialmente en aplicaciones catalíticas.

Una ventaja adicional del procedimiento según la presente invención consiste en que el procedimiento es continuo, de manera que puede utilizarse un reactor de precipitación relativamente pequeño, aunque produciendo grandes cantidades de precipitado en un periodo de tiempo corto. Los procedimientos descritos en la mayoría de procedimientos de la técnica anterior típicamente se llevan a cabo en recipientes relativamente grandes con el fin de obtener grandes cantidades de producto. Sin embargo, los volúmenes grandes no permiten una mezcla eficiente de las soluciones y también originan volúmenes muertos en el recipiente de precipitación. Ventajosamente, el procedimiento de la invención se adapta perfectamente a la tendencia a intensificar las operaciones unitarias en la

industria, a medida que la miniaturización de la cámara de precipitación conduce a una productividad marcadamente superior a la de la precipitación por lotes convencional. Concretamente, la forma de realización del presente procedimiento permite conseguir productividades de varias toneladas de producto por hora y m^3 de reactor, que son hasta tres órdenes de magnitud superiores a las obtenidas mediante la precipitación discontinua típica en los recipientes de gran tamaño.

Una ventaja adicional del procedimiento de la presente invención es que se consigue un grado elevado de precipitación, preferentemente superior al 90%, más preferentemente superior al 99%, de manera que se minimiza la pérdida de reactivos y la generación de residuos.

Son ventajas adicionales del procedimiento según la presente invención la simplicidad, la reproducibilidad, la versatilidad y la escalabilidad. Ventajosamente, debido a la homogeneidad de los materiales obtenidos, el procedimiento según la presente invención es muy susceptible a la aplicación industrial.

Previamente a una exposición de las formas de realización detalladas del procedimiento según la invención, se proporciona una definición de los términos específicos relacionados con los aspectos principales de la invención.

Un "microrreactor" según se define en la presente invención se refiere a una cámara de reacción pequeña, de un volumen de entre 0,5 y 100 ml, preferentemente de entre 0,5 y 20 ml.

El "grado de sobresaturación" de una solución según se define en la presente invención se refiere a la proporción entre la concentración real de una solución y la concentración de equilibrio de la solución saturada correspondiente.

La cámara de reacción se agita hasta números de Reynolds del impulso superiores a 10^4 , característicos del régimen turbulento, lo que garantiza una agitación muy efectiva. Por ejemplo, la cámara de reacción puede proporcionarse con un dispersor de alta velocidad y cuchillas estáticas en la periferia del eje principal para conseguir números de Reynolds del impulsor de entre 10^4 y 10^5 . La expresión "número de Reynolds del impulsor" es conocido para un experto ordinario en la materia.

Además, el tiempo de permanencia preseleccionado, controlado por el flujo de las soluciones de alimentación, permite producir partículas precipitadas uniformes ajustables. El procedimiento según la invención, el tiempo de permanencia es corto, preferentemente no es superior a 36 segundos, más preferentemente no es superior a 20 segundos. El experto ordinario en la materia podrá encontrar mediante experimentación el intervalo óptimo de tiempos de permanencia para la preparación de un material particular con propiedades predefinidas. Un experto ordinario en la materia apreciará que el intervalo óptimo de tiempos de permanencia depende del material particular que deba prepararse.

En una forma de realización preferida de la presente invención, se utilizan dos soluciones de alimentación, preferentemente dos soluciones acuosas, más preferentemente una solución ácida y una solución básica. Sin embargo, resultará evidente para un experto ordinario en la materia que el procedimiento según la invención no se encuentra limitada a dos soluciones aunque además pueden utilizarse soluciones adicionales.

En los procedimientos descritos en la técnica anterior, la sonda de pH habitualmente se localiza en el interior de la cámara de reacción. Se mide el pH en línea en la salida de la cámara de reacción. Debido al régimen continuo, el pequeño tamaño de la cámara de reacción y la localización de la sonda de pH directamente en la salida de la cámara de reacción, y por lo tanto muy próxima a la misma, la medición del pH es representativa del pH en la cámara de reacción. La localización de la sonda de pH en el exterior de la cámara de reacción evita la interferencia de la sonda de pH con el mecanismo de agitación y evita la formación de gradientes de pH o volúmenes muertos.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, se utiliza un grado de sobresaturación elevado, ya que las sobresaturaciones más altas conducen a la formación de una gran cantidad de núcleos pequeños de tamaño uniforme.

En una forma de realización preferida, el procedimiento según la presente invención se aplica a la preparación de catalizadores, precursores de catalizador, soportes de catalizadores y precursores de soportes de catalizador. Típicamente, el procedimiento para la preparación de catalizadores y soportes de catalizadores según la presente invención comprende además una etapa de activación, por ejemplo un periodo de envejecimiento convencional o la utilización de irradiación de microondas o el tratamiento de ultrasonidos, un tratamiento térmico o una combinación de los mismos. Dichas etapas de activación han sido descritas en la técnica anterior y son conocidas por un experto ordinario en la materia.

Son algunos ejemplos de catalizadores que pueden prepararse mediante el procedimiento de la presente invención los óxidos catalizadores, los hidróxidos, los óxidos hidratados, los hidroxicarbonatos y los oxohidróxidos, los oxoperoxohidróxidos, los nitruros, los carburos y los sulfuros de metales. Un experto ordinario en la materia, según sus conocimientos generales y los documentos de la técnica anterior apreciará que las expresiones "distribución de

tamaño sustancialmente uniforme" y "distribución de tamaño de poro sustancialmente uniforme" dependerán del material particular preparado.

Por ejemplo, el procedimiento según la presente invención puede aplicarse a la preparación de hidrotalcitas de morfología homogénea definida, de tamaño de partícula uniforme definido y distribución de tamaños de poro definida.

Las hidrotalcitas $[(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)[X^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O]$ han sido ampliamente aplicadas como adsorbentes, intercambiadores de aniones, retardantes de llama, catalizadores y soportes de catalizador en aplicaciones ambientales, así como en aplicaciones de química fina y aplicaciones a escala industrial (ver, por ejemplo, F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, Catal. Today 11:173, 1991; P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry, en: Handbook of Layered Materials (editores: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta), Taylor y Francis, New York, páginas 313 a 372, 2004; F. Kovanda, D. Kolousek, Z. Cílová, V. Hulínský, App. Clay Sci. 28:101, 2005; F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Microporous Mesoporous Mater. 39:229, 2000; L. Hickey, J. T. Klopogge, F.R.L., J. Mater. Sci. 35:4347, 2000). Con frecuencia se sintetizan mediante coprecipitación por lotes y se han modificado varios parámetros en la preparación con el fin de alterar las características físicoquímicas del producto final, tales como la realización de la precipitación a diferentes pH, niveles de sobresaturación y temperatura o mediante la síntesis sol-gel. También se han realizado modificaciones posteriores a la síntesis, tales como el envejecimiento y los tratamientos hidrotérmicos, conjuntamente con la aplicación de microondas o ultrasonidos. Muy recientemente, Duan et al. (D.G. Evans, X. Duan, Chem. Commun., 485, 2006) han propuesto un procedimiento discontinuo con un molino coloidal para preparar hidrotalcitas con un intervalo estrecho de cristalitas de gran tamaño (60 a 80 nm). Sin embargo, las hidrotalcitas preparadas mediante los procedimientos descritos en la técnica anterior demuestran ser ineficaces para controlar la homogeneidad, la porosidad, la estabilidad térmica y el rendimiento catalítico derivado.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención permite la preparación de hidrotalcitas de morfología homogénea, una distribución de tamaños uniforme y una distribución de tamaños de poro uniforme. Además, el procedimiento de la invención permite ajustar dichas propiedades.

Las hidrotalcitas con una proporción molar M^{2+}/M^{3+} ($M^{2+}=Mg, Ni, Co$, y $M^{3+}=Al, Fe$) comprendida en el intervalo de entre 1 y 5, más preferentemente de entre 2 y 3, con un tamaño de cristallita de entre 3 nm y 4 nm se ensamblan formando cristales de un tamaño comprendido entre 20 nm y 45 nm con superficies sustancialmente lisas (sustancialmente sin porosidad) y un área superficial de entre 0,1 y 3 m² g⁻¹, pueden prepararse mediante el procedimiento de la presente invención, por ejemplo a partir de dos soluciones de alimentación: una mezcla de una solución acuosa de $Mg(NO_3)_2$ y una solución acuosa de $Al(NO_3)_3$ y una segunda solución acuosa del agente de precipitación ($NaOH + Na_2CO_3$) a temperatura ambiente, pH 10, velocidad de agitación comprendida en el intervalo de entre 300 y 24.000 rpm fijando un tiempo de permanencia ultracorto no superior a 4,5 s, preferentemente de 1 s. Un experto ordinario en la materia apreciará que dichas hidrotalcitas presentan una distribución de tamaño sustancialmente uniforme y una distribución de tamaño de poro sustancialmente uniforme. Además, dichas hidrotalcitas, que pueden prepararse convenientemente mediante el procedimiento de la invención, no presentan ningún precedente en la técnica anterior.

Inesperadamente, dichas hidrotalcitas presentan cristalitas con un tamaño de partícula muy estrecho y una morfología homogénea con un grado marcado de aglomeración cara-contra-cara. Además, dichas hidrotalcitas presentan una propiedad sin precedentes relacionada con la reducida área superficial (comprendida en el intervalo de entre 0,1 y 3 m² g⁻¹). Ventajosamente, dichas hidrotalcitas pueden utilizarse en películas cerámicas y en el procesamiento nanolitográfico. Las propiedades de las hidrotalcitas descritas en la técnica anterior no eran óptimas para las aplicaciones anteriormente indicadas y, por lo tanto, las propiedades de las hidrotalcitas indicadas anteriormente expanden las aplicaciones ya amplias de los compuestos de tipo hidrotalcita.

Las hidrotalcitas con una proporción M^{2+}/M^{3+} ($M^{2+}=Mg, Ni, Co$, y $M^{3+}=Al, Fe$) comprendida en el intervalo de entre 1 y 5, más preferentemente de entre 2 y 3, con un tamaño de cristallita de entre 5 nm y 11 nm, ensambladas en forma partículas laminares que presentan una longitud de entre 20 y 30 nm y un grosor de entre 10 y 20 nm, con una distribución de tamaño de poro de entre 5 y 200 nm, un área superficial comprendida en el intervalo de entre 85 y 130 m² g⁻¹, preferentemente de aproximadamente 130 m² g⁻¹, y un volumen de poro total de entre 0,30 y 0,78 cm³ g⁻¹, preferentemente de aproximadamente 0,45 cm³ g⁻¹ pueden prepararse mediante el procedimiento de la presente invención, por ejemplo a partir de dos soluciones de alimentación: una mezcla de una solución acuosa de $Mg(NO_3)_2$ y una solución acuosa de $Al(NO_3)_3$, y una segunda solución acuosa del agente de precipitación ($NaOH + Na_2CO_3$) a temperatura ambiente, pH 10, velocidad de agitación comprendida en el intervalo de entre 300 y 24.000 rpm y tiempo de permanencia de entre 12 y 18 s. Ventajosamente, las propiedades de dichas hidrotalcitas las convierten en muy adecuadas para aplicaciones catalíticas en diferentes campos, por ejemplo como soportes de catalizador o precursores de catalizador.

Un experto ordinario en la materia apreciará que dichas hidrotalcitas presentan una distribución de tamaños sustancialmente uniforme y una distribución de tamaños de poro sustancialmente uniforme. Además, dichas hidrotalcitas, que pueden prepararse convenientemente mediante el procedimiento de la invención, no presentan precedentes en la técnica anterior.

El procedimiento según la presente invención también puede aplicarse, por ejemplo, a la preparación de dawsonitas de morfología homogénea definida, tamaño de partícula definido y distribución de tamaños de poro uniforme definida. La fórmula general de las dawsonitas es $ABM(CO_3)(OH)_2$, en la que A es NH_4^+ , un ion de metal alcalino (Na^+ , K^+) o un ion de metal alcalino-térreo (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), B es un ion metal de transición divalente (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , etc.) y M es un ion metal de transición o no de transición trivalente (La^{3+} , Fe^{3+} , etc.).

Las dawsonitas, por ejemplo el AACH (hidróxido de carbonato de amonio aluminio), el análogo NH_4 del mineral dawsonita, han sido utilizadas como precursores de la alúmina, el soporte de catalizador más común en las industrias química y petroquímica, así como para el control de las emisiones de los vehículos (M. Giannos, M. Hoang, T.W. Turney, Chem. Lett., 793, 1998).

El AACH ha sido sintetizado mediante precipitación por lotes convencional de la fuente de aluminio (típicamente $NH_4Al(SO_4)_2$, aunque también $Al(OH)_3$, $AlCl_3$ o $Al(NO_3)_3$) con soluciones de NH_4HCO_3 a un pH de entre 8 y 11 (M. Giannos, M. Hoang, T.W. Turney, Chem. Lett., 793, 1998; C. Ma, X. Zhou, X. Xu, T. Zhu, Mater. Chem. Phys. 72:374, 2001; X. Zhang, Z. Wen, Z. Gu, X. Xu, Z. Lin, J. Solid State Chem. 177:849, 2004). Siguiendo esta vía, Giannos et al. obtuvieron alúminas derivadas de AACH con $450\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y $145\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ tras el calcinado a 973°K y 1.273°K , respectivamente. Pitsch et al. (I. Pitsch, W. Gessner, A. Brückner, H. Mehner, S. Möhmel, D. Uecker, M. Pohl, J. Mater. Chem. 11:2498, 2001) prepararon dawsonitas bimetalicas de Fe-Al mediante precipitación discontinua utilizando $NH_4Fe(SO_4)_2$ como la fuente del hierro. Tras el calcinado a 873°K , se consiguieron catalizadores de Fe_2O_3/Al_2O_3 (1 a 10% en peso de Fe) con áreas superficiales relativamente elevadas (de hasta $400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Sin embargo, las dawsonitas preparadas mediante los procedimientos descritos en la técnica anterior todavía presentan deficiencias con respecto a la dispersión, porosidad, estabilidad térmica y rendimiento catalítico derivado. En consecuencia, las alúminas preparadas a partir de las dawsonitas de la técnica anterior muestran áreas superficiales y un volumen total de los poros que no permiten alcanzar un rendimiento óptimo en aplicaciones industriales, especialmente en las aplicaciones catalíticas.

Un ejemplo de un material dawsonita que puede prepararse convenientemente mediante el procedimiento de la invención presenta la fórmula general $NH_4^+M_xN_yAl_{1-x-y}(CO_3)(OH)_2$, en la que M es un ion metálico divalente (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , etc.), N es un ion metálico trivalente (La^{3+} , Fe^{3+} , etc.) y x e y son, independientemente, un número entre 0 y 1, caracterizado porque comprende cristalitas que presentan un tamaño de entre 8 y 12 nm ensambladas en partículas que presentan un tamaño de entre 20 y 30 nm, con una distribución de tamaños de poro de entre 4 y 20 nm, preferentemente de entre 5 y 15 nm, un área superficial de por lo menos $650\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y un volumen total de los poros de por lo menos $1,7\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Un experto ordinario en la materia apreciará que dichas dawsonitas presentan una distribución de tamaños sustancialmente uniforme y una distribución de tamaños de poro sustancialmente uniforme. Además, dichas dawsonitas, que pueden prepararse convenientemente mediante el procedimiento de la invención, no presentan precedentes en la técnica anterior.

El material dawsonita puede prepararse mediante el procedimiento de la presente invención, por ejemplo a partir de tres soluciones acuosas: una solución acuosa ácida de nitrato de Al, una solución acuosa ácida del nitrato de M y/o del nitrato de N correspondiente y una solución acuosa de carbonato de amonio, $(NH_4)_2CO_3$, a 333°K , pH de entre 7,5 y 8, velocidad de agitación de 13.500 rpm y tiempo de permanencia de 18 segundos.

Un ejemplo de dawsonita presenta la fórmula $NH_4Mn_{0,1}Al_{0,9}(OH)_2CO_3$, presenta un área superficial comprendida en el intervalo de entre 500 y $1.300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y un volumen total de los poros de hasta $2,5\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.

Las dawsonitas presentan una morfología homogénea, una distribución de tamaños uniforme y una distribución de tamaños de poro uniforme. Por otra parte, las dawsonitas muestran áreas superficiales impresionantes y volúmenes de poro totales en contraste con la técnica anterior. Los valores informados de precursores de AACH para un α -alúmina o β -alúmina se encuentran comprendidos en el intervalo de entre 240 y $315\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, M. Bellotto, J. Mater. Sci. 29:3441, 1994; G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, App. Catal. B 35:137, 2001). Ventajosamente, las características porosas de las dawsonitas son excepcionales para las arcillas (no sólo en términos de cantidad sino también de calidad) y son más similares a las de los carbonos activos mesoporosos de alto nivel.

Un material alúmina opcionalmente modificado con por lo menos un metal, con área superficial de entre 350 y $550\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y un volumen de poro total de entre 0,9 y $1,6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, caracterizado por cristalitas con un tamaño inferior a 2 nm ensambladas formando partículas ultrafinas que presentan un tamaño uniforme medio inferior a 10 nm.

Dicho material alúmina puede prepararse mediante el procedimiento de la presente invención, por ejemplo mediante:

- (a) precipitación de las dawsonitas de fórmula general $NH_4^+M_xN_yAl_{1-x-y}(CO_3)(OH)_2$ (en la que M es un ion metálico divalente, N es un ion metálico trivalente, x e y son, independientemente, valores de entre 0 y 1 y x+y es inferior a 1) a partir de tres soluciones acuosas: una solución acuosa ácida de nitrato de Al, una solución acuosa ácida del nitrato de Al, una solución acuosa ácida del nitrato de M y/o del nitrato de N

correspondiente y una solución acuosa de carbonato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, a 333°K, pH de entre 7,5 y 8, velocidad de agitación de 13.000 rpm y tiempo de permanencia de 18 segundos,

(b) descomposición térmica de dichas dawsonitas.

5 Un experto ordinario en la materia apreciará que dicho material alúmina presenta una distribución de tamaños sustancialmente uniforme y una distribución de tamaños de poro sustancialmente uniforme. Además, dicho material alúmina, que puede prepararse convenientemente mediante el procedimiento de la invención, no presenta ningún precedente en la técnica anterior.

10 Los ejemplos y dibujos siguientes se proporcionan a título ilustrativo y no pretenden limitar el alcance de la invención. Se pretende que el alcance de la presente invención se encuentre definido por las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

15 La figura 1 es una representación esquemática de una configuración de microrreactor según el Ejemplo 1.

La figura 2 muestra la micrografía de TEM de las hidrotalcitas HT-1, $\tau=36$ segundos (parte superior) y HT-6, $\tau=1$ s (parte inferior) según el Ejemplo 2.

20 La figura 3 muestra el área superficial y volumen total de los poros de las hidrotalcitas preparadas en el Ejemplo 2 como función del tiempo de permanencia.

La figura 4 muestra las micrografías de TEM de Fe-Al-DW del Ejemplo 3 (parte superior) y óxido de Fe-Al-DW del Ejemplo 4 (parte inferior).

La figura 5 muestra el área superficial y volumen total de los poros de las dawsonitas según el Ejemplo 3 y de los óxidos correspondientes del Ejemplo 4, a diferentes temperaturas de calcinado. Las líneas discontinuas indican la S_{BET} y V_{poros} típicos del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencional (grado soporte de catalizador).

Descripción detallada de ejemplos particulares

Ejemplo 1. Configuración del procedimiento según la invención

35 Un ejemplo de una configuración para llevar a cabo el procedimiento de la invención se esquematiza en la figura 1. En una forma de realización preferida de la presente invención, se alimentan una solución ácida y una solución básica mediante bombas peristálticas al interior de un microrreactor de 0,5 a 20 ml de capacidad. La cámara de precipitación incorpora un elemento giratorio unido a un dispersador de alta velocidad (300 a 24.000 rpm) y cuchillas estáticas en la periferia del eje principal. Esto permite un grado de mezcla impresionantemente elevado, lo que

40 conduce a números de Reynolds del impulsor de hasta 10^5 . Una sonda en línea mide el pH de la suspensión directamente en la salida del microrreactor y se encuentra conectada a las bombas para mantener un pH constante.

Ejemplo 2. Preparación de hidrotalcitas

45 Se prepararon hidrotalcitas de Mg-Al con una proporción Mg/Al molar nominal=3 mediante el procedimiento de la invención. Se alimentaron en continuo soluciones acuosas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,75 M) y de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,25 M) y el agente de precipitación ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, 1 M de cada uno) a temperatura ambiente en la cámara de precipitación, manteniendo un pH constante de 10. La cámara de precipitación se sometió a agitación a velocidades en el intervalo de entre 300 y 24.000 rpm. El tiempo de permanencia en el microrreactor se modificó en el intervalo

50 de entre 1 y 36 s. La filtración de la suspensión resultante se llevó a cabo tras alcanzar la sonda de pH en línea un pH estable. El sólido resultante se lavó completamente y se secó a 353°K. A título comparativo, se preparó una hidrotalcita de Mg-Al de referencia mediante coprecipitación por lotes convencional a pH 10. Las propiedades de las hidrotalcitas preparadas se resumen en la Tabla 1 y en la figura 3.

55 Una inspección visual de las muestras ya revela el drástico impacto de la aplicación de tiempos de permanencia extremos sobre los productos resultantes. El sólido obtenido mediante precipitación flash ($\tau=1$ s) es traslúcido y brillante (en comparación con la apariencia opaca típica de la muestra precipitada con tiempos de permanencia más largos o en discontinuo). Las propiedades mecánicas del sólido precipitado a tiempos de permanencia más cortos o más largos también eran drásticamente diferentes. Las partículas precipitadas a tiempos de permanencia más largos

60 o en discontinuo pueden fracturarse fácilmente en comparación con el producto más duro obtenido mediante coprecipitación a $\tau=1$ s.

Tabla 1. Propiedades de las hidrotalcitas sintetizadas de maneras diferentes

	Lote HT	HT-1	HT-2	HT-3	HT-4	HT-5	HT-6
τ^a (s)	3.600 ^f	36	36	12	4,5	4,5	1
ω^b (rpm)	500	13.500	24.000	24.000	13.500	24.000	24.000
Proporción Mg/Al molar	2,8	2,8	2,7	2,8	2,6	2,7	2,7
$\bar{D}^c$ (nm)	38	6,4	11,0	5,2	5,8	5,3	3,9
S_{BET}^d (m ² g ⁻¹)	50	69	85	130	9	111	0,6
V_{poros}^e (cm ³ g ⁻¹)	0,38	0,29	0,45	0,78	0,01	0,32	0,0

^a Tiempo de permanencia; ^b Velocidad de agitación; ^c Tamaño medio de cristalita obtenido de acuerdo con la ecuación de Scherrer aplicado a la reflexión (003); ^d Área superficial específica mediante el procedimiento BET (S. Brunauer, P.H. Hemmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60:309, 1938); ^e Volumen total de los poros; ^f Duración de la adición de las soluciones ácida y básica al recipiente de precipitación.

Con tiempos de permanencia de hasta $\tau=18$ s, se obtuvieron cristalitas muy pequeñas, de aproximadamente 4 nm, en contraste con las cristalitas de mayor tamaño obtenidas con tiempos de permanencia más largos o en discontinuo. Las propiedades porosas de las muestras en el intervalo óptimo de τ de entre 4,5 y 18 s (S_{BET} y V_{poros} de hasta 130 m² g⁻¹ y 0,78 cm³ g⁻¹, respectivamente) son superiores a las de las muestras utilizando $\tau=36$ s y a las preparadas mediante precipitación por lotes ($S_{BET}=50$ m² g⁻¹ y $V_{poros}=0,39$ cm³ g⁻¹).

Ejemplo 3. Preparación de dawsonitas

Se prepararon dawsonitas con sustitución metálica, de fórmula general $NH_4M_xAl_{1-x}(OH)_2CO_3$ (M=Fe, Co, Mn) mediante el procedimiento de la invención, utilizando los mismos reactivos de los que se informa en la técnica anterior. Se alimentaron soluciones acuosas de los cationes correspondientes (1,1 M en nitrato de Al y 0,1 M en nitrato de M) acidificadas con ácido nítrico (pH 1) y solución de carbonato amónico, $(NH_4)_2CO_3$ (2 M) a 333°K. Las síntesis se llevaron a cabo a un pH constante de entre 7,5 y 8 y a una velocidad de agitación de 13.500 rpm. El tiempo de permanencia en el microrreactor se fijó en 18 s. Ésta es una característica distintiva respecto a la precipitación discontinua convencional. Tras alcanzar un pH estable, se recogió el producto. La suspensión resultante se envejeció a 333°K durante 3 horas, seguido de la filtración, lavado completo y secado a 378°K durante 12 horas. Con fines comparativos, algunos de los materiales dawsonitas también se prepararon mediante coprecipitación por lotes (I. Pitsch, W. Gessner, A. Brückner, H. Mehner, S. Möhmel, D. Uecker, M. Pohl, J. Mater. Chem. 11:2498, 2001). La etapa de precipitación en este último procedimiento se prolongó durante aproximadamente 30 minutos.

El contenido en metales de los precursores dawsonita determinado mediante ICP-OES correspondía a los valores nominales (Tabla 2), indicando que la etapa de precipitación se había llevado a cabo con efectividad. Tal como muestra el patrón de XRD de Fe-Al-DW a 298°K, los precipitados secos mostraban dawsonita hidratada como única fase cristalina y las reflexiones asociadas eran relativamente anchas. Se estimó la presencia de cristalitas muy pequeñas, de 5 a 6 nm, en todas las dawsonitas utilizando la ecuación de Scherrer en la reflexión (111) a una 2θ de 15°, contrastando con las cristalitas de tamaño 3 veces superior obtenidas mediante coprecipitación por lotes del mismo material. El espectro de FT-IR de las muestras recién sintetizadas es consistente con la XRD, al mostrar bandas características de dawsonita. La micrografía de TEM de Fe-Al-DW recién sintetizada que se muestra en la fig. 4 (parte superior) confirma la presencia de partículas uniformes y ultrafinas de <10 nm de notable uniformidad. La imagen permite concluir que la muestra también presenta un grado notable de porosidad.

La figura 5 muestra las propiedades porosas de las dawsonitas con sustitución metálica derivadas de ILDP y de los óxidos correspondientes, determinadas mediante adsorción de N₂ a 77°K. Mn-Al-DW presenta un área superficial BET y volumen total de los poros impresionantes (aproximadamente 1.300 m² g⁻¹ y 2,5 cm³ g⁻¹, respectivamente). Las otras muestras, incluida la Al-DW no sustituida, muestran una S_{BET} comprendida en el intervalo de entre 650 y 900 m² g⁻¹ y un V_{poros} de 1,7 cm³ g⁻¹. Las mismas formulaciones de dawsonitas preparadas por los presentes solicitantes mediante precipitación por lotes convencional no excedieron 300 m² g⁻¹ ni un volumen total de los poros de 1 cm³ g⁻¹.

Tabla 2. Composición química en los materiales recién sintetizados

Muestra	Al/M molar nominal	Al (% en peso)	Metal (% en peso)	Al/M molar en sólido
Al-DW	-	31,25	-	-
Fe-Al-DW	11	30,7	5,8	11,0
Co-Al-DW	11	29,9	5,9	11,1
Mn-Al-DW	11	26,7	5,3	10,2

* DW = dawsonita

Ejemplo 4. Preparación de metales muy dispersados en alúmina a partir de las dawsonitas del Ejemplo 3, y rendimiento catalítico

Las dawsonitas preparadas según el Ejemplo 3 se descompusieron térmicamente en los óxidos correspondientes.

Los óxidos obtenidos presentaban un área superficial y volúmenes de poro totales 2 a 3 veces superiores que las γ -alúminas convencionales utilizadas como soporte de catalizador (ver la figura 5, círculos negros y línea discontinua).

Debe subrayarse que, aunque los valores de S_{BET} y V_{poros} son inferiores tras el calcinado de las dawsonitas, se mantiene el tipo de porosidad del óxido. Esto puede concluirse a partir de la equivalencia de las formas de las isotermas de los materiales recién sintetizados y los calcinados. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se obtuvieron óxidos mesoporosos con una distribución de los poros relativamente estrecha centrada en 7 nm. En contraste, las dawsonitas precipitadas por lotes tras la descomposición térmica mostraron distribuciones anchas con tamaños de poro grandes (centrados en 80 nm), indicativas de materiales muy heterogéneos.

La TEM en la fig. 4 (parte inferior) muestra perfectamente que la muestra de $NH_4Fe_{0.1}Al_{0.9}(OH)_2CO_3$ mantiene el mismo tamaño y morfología tras el calcinado que el óxido de Fe-Al-DW a 873°K. De acuerdo con lo expuesto anteriormente puede afirmarse que el procedimiento de preparación influye fuertemente sobre la dispersión del metal y el comportamiento de sinterización del producto resultante.

Los ensayos catalíticos en la descomposición directa de N_2O como reacción modelo han puesto de manifiesto que el óxido de Fe-Al-DW preparado tal como se ha indicado anteriormente muestra una actividad específica aproximadamente 3 a 10 veces superior, es decir, por cada mol de hierro en la muestra, que el óxido de Fe-Al-DW derivado por lotes y un Fe_2O_3/Al_2O_3 de referencia preparado mediante impregnación del nitrato de hierro sobre γ -alúmina comercial, respectivamente. Esto demuestra que las características distintivas del material óxido preparado mediante el procedimiento de la invención con respecto a la dispersión de componentes y la dispersión se traducen en catalizadores más eficientes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de materiales sólidos de tamaño nanométrico mediante precipitación continua bajo temperatura constante y pH constante, en el que el procedimiento comprende:

- alimentar con por lo menos dos soluciones a presión atmosférica un reactor pequeño con un volumen de 0,5 a 100 ml, a tasas de alimentación controladas, con el fin de obtener un tiempo de permanencia preseleccionado en el reactor pequeño inferior a 36 segundos,

- agitar las soluciones en el reactor pequeño mediante un elemento giratorio para obtener unos números de Reynolds del impulsor superiores a 10^4 , y

- mantener un pH constante de la mezcla mediante la utilización de una sonda de pH en línea situada en la salida del reactor pequeño que regula la tasa de alimentación de las soluciones según corresponda.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los materiales sólidos de tamaño nanométrico se seleccionan de entre el grupo que comprende catalizadores, precursores de catalizador, soportes de catalizador y precursores de soportes de catalizador.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que los materiales sólidos de tamaño nanométrico se seleccionan de entre el grupo que comprende catalizadores de óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, hidroxicarbonatos y oxohidróxidos, oxoperoxohidróxidos, nitruros, carburos y sulfuros de metales.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, que comprende además una etapa de activación seleccionada de entre el grupo que comprende envejecimiento convencional, irradiación de microondas, tratamiento de ultrasonidos, tratamiento térmico o una combinación de los mismos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que:

- las soluciones con las que es alimentado el reactor pequeño son una mezcla de una solución acuosa de $Mg(NO_3)_2$ y una solución acuosa de $Al(NO_3)_3$ y una segunda solución acuosa del agente de precipitación ($NaOH + Na_2CO_3$) a temperatura ambiente,

- la velocidad de agitación se encuentra comprendida en el intervalo de 300 a 24.000 rpm,

- el tiempo de permanencia es inferior a 4,5 s, preferentemente inferior a 1 s, y

- el pH se mantiene en un pH 10, para la preparación de un material hidrotalcita con una proporción Mg/Al molar comprendida en el intervalo de 1 a 5, que comprende cristalitas que presentan un tamaño de 3 a 4 nm ensambladas en cristales de un tamaño de 20 a 45 nm, con superficies sustancialmente lisas y un área superficial de $0,1$ a $3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que:

- las soluciones con las que es alimentado el reactor pequeño son una mezcla de una solución acuosa de $Mg(NO_3)_2$ y una solución acuosa de $Al(NO_3)_3$, y una segunda solución acuosa del agente de precipitación ($NaOH + Na_2CO_3$) a temperatura ambiente,

- la velocidad de agitación se encuentra comprendida en el intervalo de 300 a 24.000 rpm,

- el tiempo de permanencia es de 12 a 18 s, y

- el pH se mantiene en un pH 10, para la preparación de un material hidrotalcita con una proporción Mg/Al molar comprendida en el intervalo de 1 a 5, que comprende cristalitas que presentan un tamaño de 5 a 11 nm ensambladas en partículas laminares que presentan de 20 a 30 nm de longitud y de 10 a 20 nm de grosor, con una distribución de tamaños de poro de 5 a 200 nm, áreas superficiales comprendidas en el intervalo de entre 85 y $130\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y un volumen total de los poros de $0,30$ a $0,78\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que:

- las soluciones con las que es alimentado el reactor pequeño son una solución acuosa de $Al(NO_3)_3$, una solución acuosa de un nitrato de M y/o de un nitrato de N en la que M es un ion de metal divalente seleccionado de uno de entre Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} , y N es un ion de metal trivalente seleccionado de uno de entre La^{3+} y Fe^{3+} , y una solución acuosa de $(NH_4)_2CO_3$, a una temperatura de $333^\circ K$,

- la velocidad de agitación es de 13.500 rpm,

- el tiempo de permanencia es de 18 s, y
- 5 - el pH se mantiene a un pH de 7,5 a 8, para la preparación de un material dawsonita con la fórmula general $\text{NH}_4^+ \text{M}_x \text{N}_y \text{Al}_{1-x-y} (\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, en la que x e y son, independientemente, de 0 a 1, que comprende cristalitas que presentan un tamaño de 8 a 12 nm ensambladas en partículas que presentan un tamaño de 20 a 30 nm, con una distribución de tamaños de poro de 4 a 20 nm, un área superficial de por lo menos $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de los poros de por lo menos $1,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.
- 10 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que:
 - las soluciones con las que es alimentado el reactor pequeño son una solución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, una solución acuosa de un nitrato de M y/o de un nitrato de N, en la que M es un ion de metal divalente seleccionado de uno de entre: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} , y N es un ion de metal trivalente seleccionado de uno de entre: La^{3+} y Fe^{3+} , y
 - 15 una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, a una temperatura de 333°K,
 - la velocidad de agitación es de 13.000 rpm,
 - el tiempo de permanencia es de 18 s, y
 - 20 - el pH se mantiene en un pH de 7,5 a 8, para la preparación de un material alúmina opcionalmente modificado con por lo menos un metal, con un área superficial de 350 a $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de los poros de 0,9 a $1,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, que comprende cristalitas con un tamaño inferior a 2 nm ensambladas en partículas ultrafinas que presentan un tamaño uniforme medio inferior a 10 nm.
 - 25

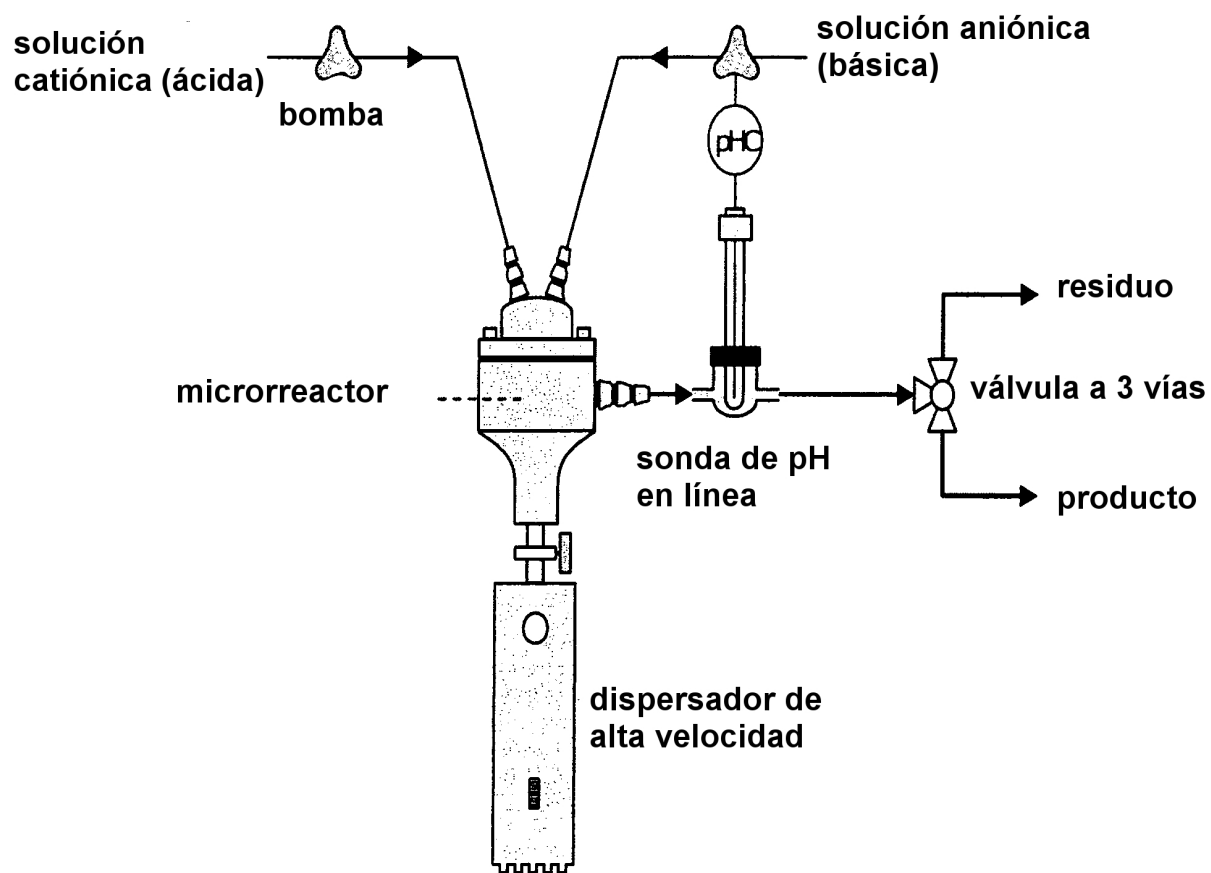
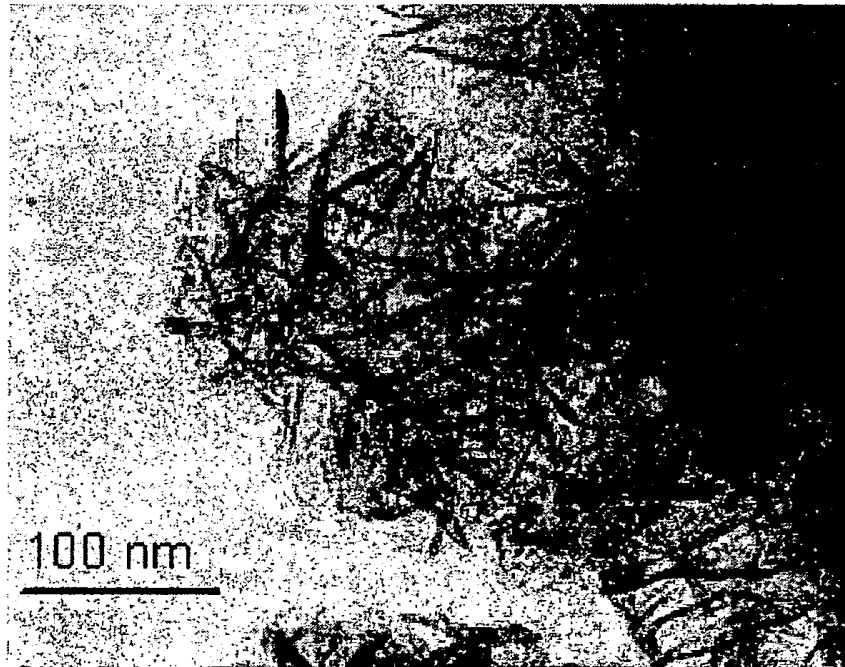


Fig. 1

HT-1, $\tau = 36$ s



HT-6, $\tau = 1$ s

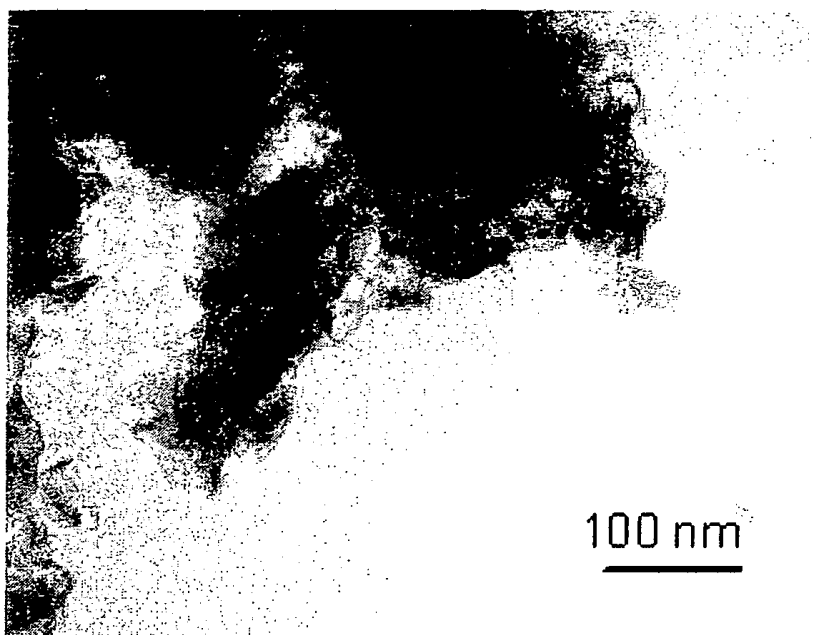


Fig. 2

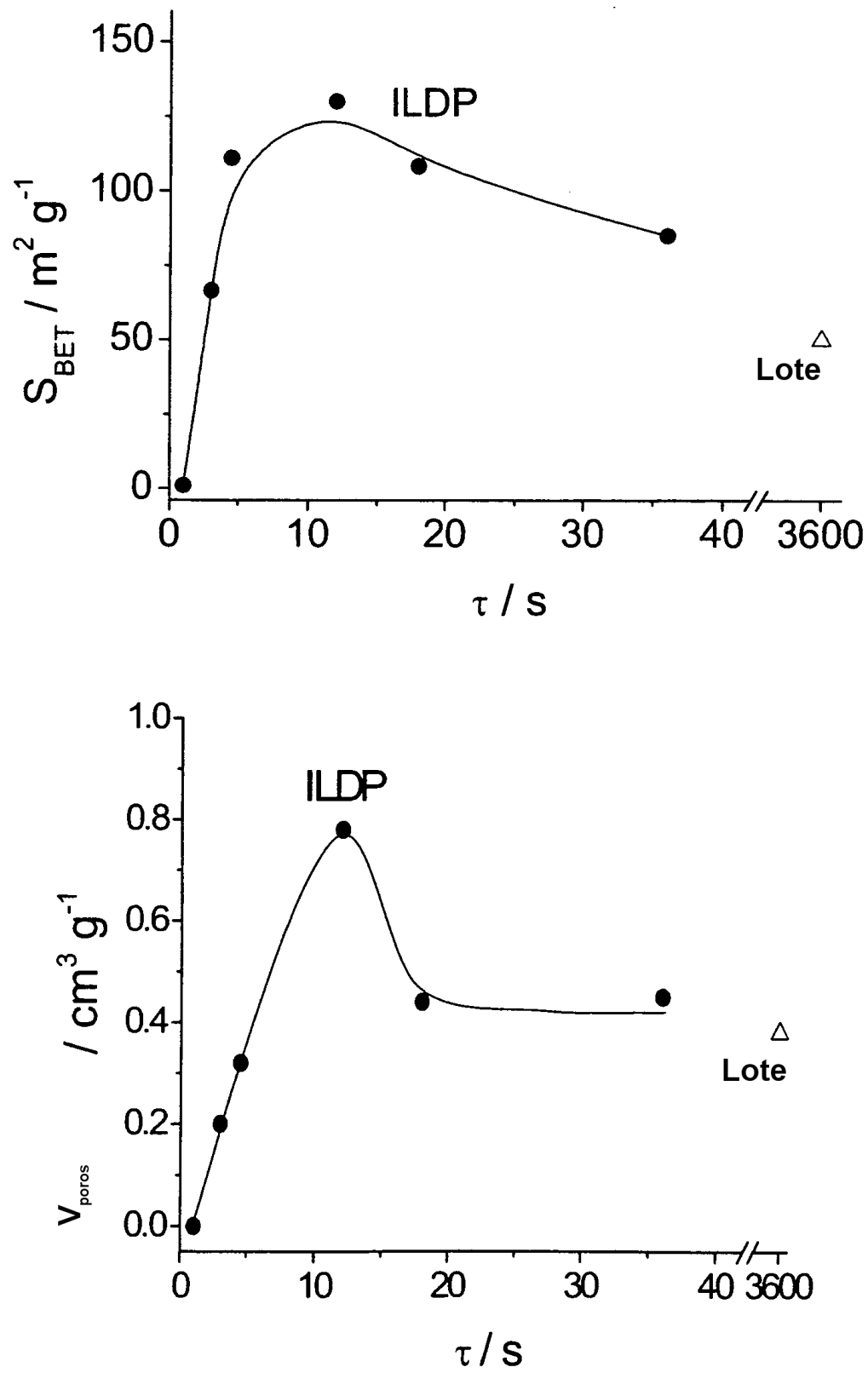


Fig. 3

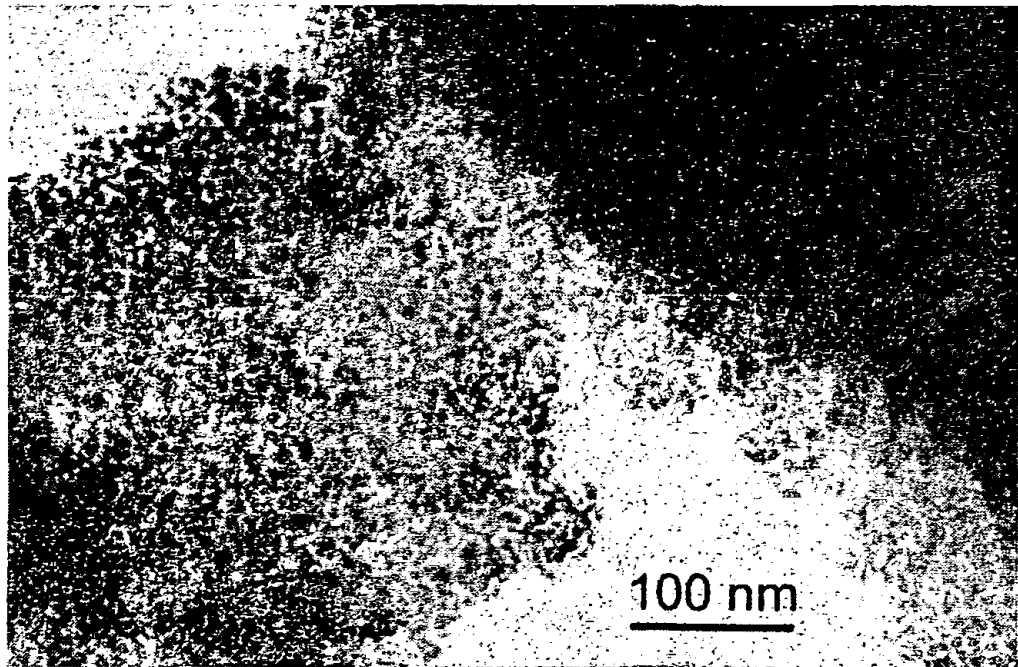
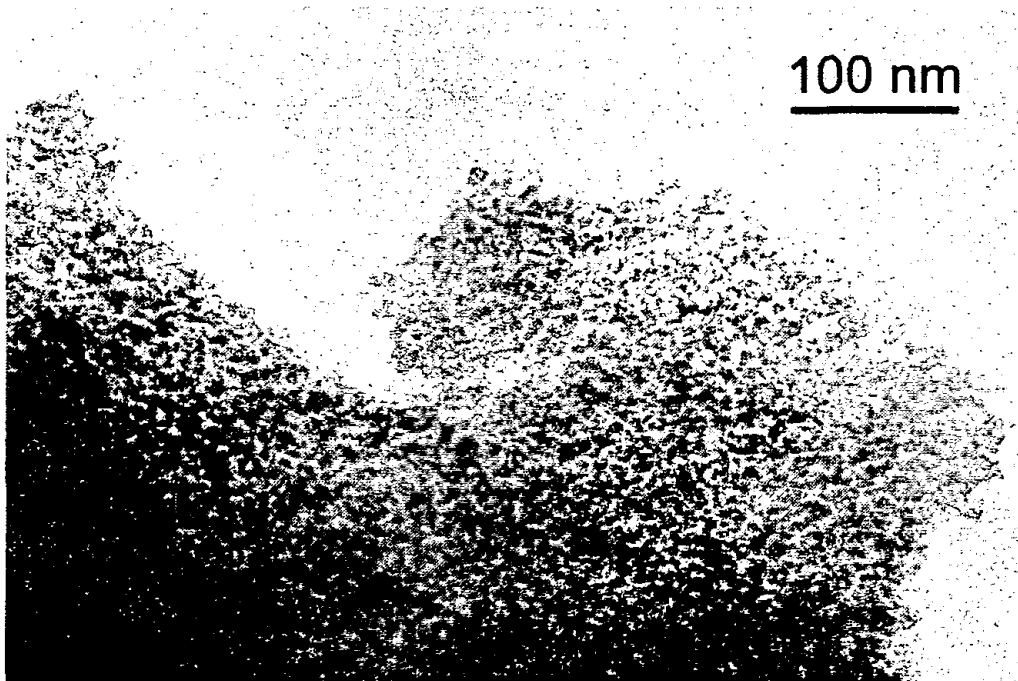


Fig. 4

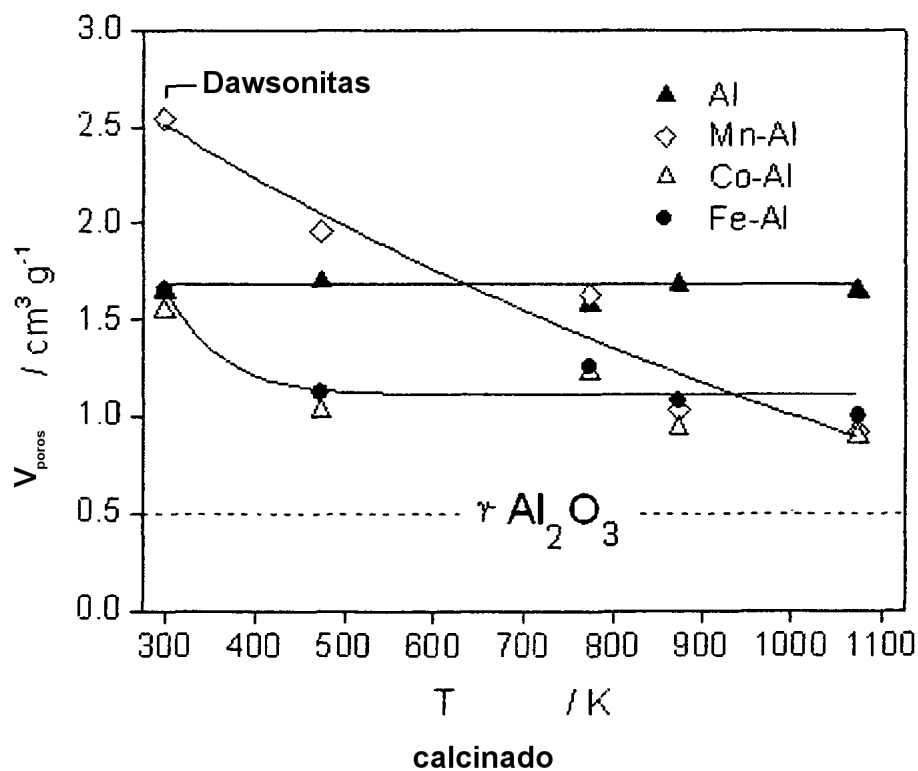
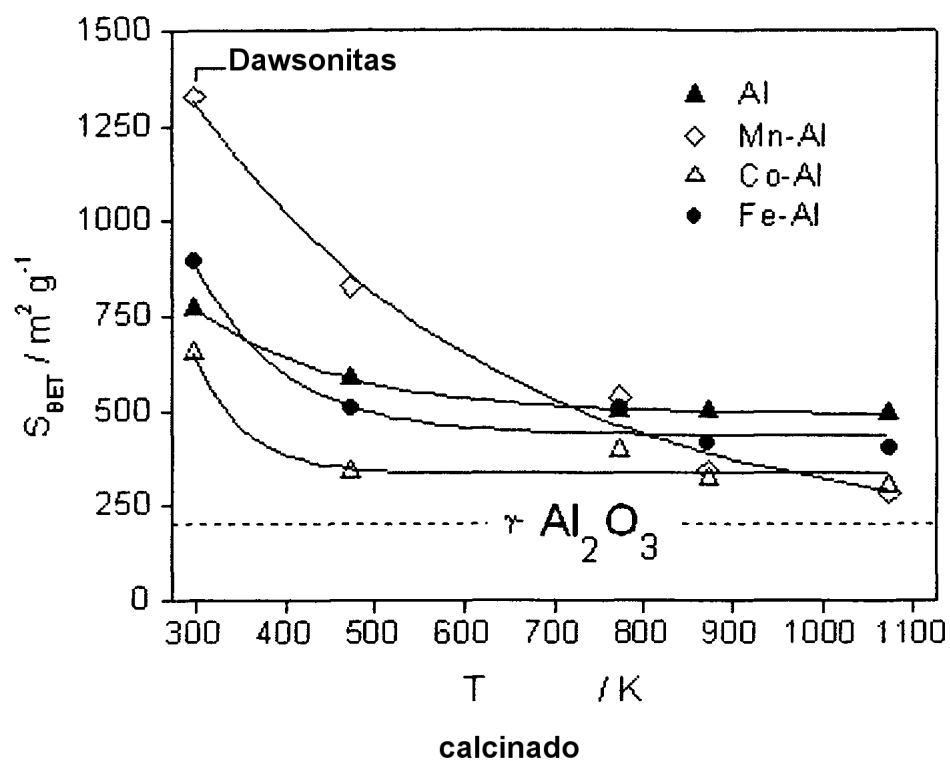


Fig. 5