

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 816**

21 Número de solicitud: 202330640

51 Int. Cl.:

C30B 29/24 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.07.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.01.2025

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA (100.00%)
Campus de Arrosadía s/n (OTRI) Edificio del
Rectorado
31006 Pamplona (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

**GIL BRAVO, Antonio;
KORILI, Sophia A. y
MUÑOZ ALVEAR, Helir Joseph**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **MÉTODO DE OBTENCIÓN DE PEROVSKITAS, CON PROPIEDADES TEXTURALES
MEJORADAS, A PARTIR DE ESCORIAS DE ALUMINIO PROCEDENTES DE LOS PROCESOS
DE RECICLAJE Y SU USO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método de obtención de perovskitas y sus derivados, a partir de residuos de aluminio, por ejemplo, escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio. Mediante ataque químico de estos residuos, es posible extraer parte del aluminio que es utilizado directamente y sin más etapas de tratamiento para la síntesis de perovskitas que incorporan cationes de otros metales, además del Al, y productos derivados de Ni, entre otros. Las perovskitas sintetizadas con presencia de Ni son catalizadores adecuados para obtener gas de síntesis (H_2/CO) a partir del reformado seco de CH_4 .

ES 2 994 816 A1

DESCRIPCIÓN

Método de obtención de perovskitas, con propiedades texturales mejoradas, a partir de escorias de aluminio procedentes de los procesos de reciclaje y su uso

5

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuentra dentro del campo de la química industrial. En concreto, se refiere a la obtención de perovskitas y sus derivados, a partir de residuos de aluminio, por ejemplo, escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio. Mediante ataque químico de estos residuos, es posible extraer parte del aluminio que es utilizado directamente y sin más etapas de tratamiento para la síntesis de perovskitas que incorporan cationes de otros metales, además del Al, y productos derivados de Ni, entre otros. Las perovskitas sintetizadas con presencia de Ni son catalizadores adecuados para obtener gas de síntesis (H_2/CO) a partir del reformado seco de CH_4 .

15

Antecedentes de la Invención

Valorización de aluminio mediante fundición y producción de escorias salinas:

Las escorias salinas de aluminio se producen durante los procesos de reciclaje de aluminio mediante fusión por el empleo de sales fundentes que reducen la temperatura de fusión, previenen la oxidación del aluminio y separan las impurezas de la materia prima utilizada [1,2]. Las escorias salinas presentan una composición: aluminio metal (3-9%); óxidos diversos (20-50%, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 y MgO); fundentes (50-75%, normalmente NaCl y KCl); y otros compuestos en menor proporción (NaI, Al_4C_3 , Al_2S_3 , Si_3P_4 , Na_2SO_4 , Na_2S y criolita, entre otros) [3]. Esta composición puede verse afectada principalmente debido al tipo de material a fundir y la composición de los fundentes utilizados, entre otros factores [3-11]. Por su procedencia y composición las escorias salinas de aluminio están catalogadas como residuos peligrosos, código LER (Lista Europea de Residuos) 100308 [12], y su gestión se debe llevar a cabo mediante depósito en vertederos controlados o en depósitos de seguridad.

30

La valorización de este residuo se lleva a cabo mediante varios procesos. Un cribado inicial permite separar por tamaño partículas de aluminio metal del resto de residuo. Este residuo más fino es tratado con agua para separar la fracción soluble de la insoluble. De esta forma se obtiene un nuevo residuo con menor contenido en sales fundentes y una disolución

35

salina de donde se deben recuperar las sales fundentes. La heterogénea composición de este nuevo residuo limita las posibles aplicaciones y hace que se opte por su gestión en vertido controlado, reduciéndose la cantidad de cloruros en el lixiviado mediante las etapas de lavado. Esta opción no es la más deseable por lo que se ha tratado de buscar alternativas al depósito en vertedero que valoricen y recuperen este tipo de residuos, así como aplicaciones para los nuevos materiales. La fase principal detectada en este tipo de residuos es el óxido de aluminio [13] lo que permite que pueda ser utilizado directamente como relleno inerte para la construcción, en la pavimentación de carreteras, como componente de morteros, como relleno inerte en materiales compuestos poliméricos, etc. Alternativamente se puede purificar la alúmina o extraer el aluminio contenido con la idea de sintetizar materiales con un claro valor añadido, tales como alúmina con propiedades controladas, sales, óxidos e hidróxidos [14-16]. De aquí que la obtención de materiales basados en aluminio a partir de este tipo de residuos sea uno de los objetivos que se plantea en esta invención.

Recuperación del aluminio presente en las escorias salinas:

La extracción del aluminio presente en las escorias salinas puede realizarse mediante tratamiento con disoluciones de ácidos o de bases y así, posteriormente, utilizarse en la síntesis de otros materiales. Por ejemplo, la escoria de aluminio tratada con H_2SO_4 permite recuperar un alto porcentaje de aluminio que puede ser utilizado en la síntesis de $\gamma-Al_2O_3$ [17]. Una vez calcinado a $900\text{ }^{\circ}C$, los autores proponen que el material sintetizado puede utilizarse como adsorbente o soporte catalítico. En la patente de EE.UU. US6110434 [18], los autores tratan la fracción no metálica a varios pH para separar selectivamente alúmina y magnesia. A pH ácido se separa el aluminato de magnesio sin disolver por filtración. Si se aumenta el pH de la disolución entre 9,5 y 12 puede precipitar el óxido de magnesio, que a su vez se puede separar también por filtración. A medida que el pH del líquido remanente se aproxima a un valor de 7, precipita trihidrato de alúmina, obteniéndose como resultado un producto puro. Varios autores [19-21] extraen el aluminio mediante un tratamiento de lixiviación con ácido de la fracción no metálica a baja temperatura y sintetizan alúmina con un alto grado de pureza (99,28%). El uso del sulfato de aluminio como un coagulante para el tratamiento de aguas residuales se ha incluido en las Patentes Españolas ES2176064 y ES2277556 [22,23] como aplicación de los materiales obtenidos. Mediante un procedimiento parecido al anteriormente descrito otros autores [24] proponen la lixiviación de un residuo con NaOH para extraer el aluminio como aluminato de sodio y precipitarlo en forma de hidróxido de aluminio. A continuación, el sólido se calcina para obtener un óxido que se utiliza para fabricar refractarios moldeables por mezcla con áridos

y cemento de alúmina. El-Katatny y col. [25] y Jung y Mishra [26] describen un proceso en el que se recupera aluminio de la escoria por precipitación con hidróxido de aluminio. El polvo obtenido se activa a 600 °C para obtener γ -Al₂O₃. Con la misma idea, la síntesis de tamarugita, un sulfato de aluminio (NaAl(SO₄)·6H₂O) mediante la adición de disoluciones NaOH y H₂SO₄ a la escoria salina ha sido propuesta por Meshram y col. [27]. Al igual que el sulfato, esta sal puede ser empleada como coagulante. Con el objetivo de obtener un material refractario, Zhang y col. [28] sintetizan la espinela MgAlO₄ a partir de escorias de aluminio mediante la mezcla física con MgO, presión de 25 MPa y tratamiento térmico entre 1100 y 1500 °C durante 3 h. Los autores estudian cómo aumenta la densidad del material obtenido por la adición de Eu₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃ y CeO₂. Los resultados obtenidos son explicados por la formación de óxidos del tipo YAlO₃, Al₂Ca_{0,5}La_{0,5}.

En la Patente Española ES2673587 B2 Gil y col. [29] proponen la utilización del catión del aluminio, Al³⁺, extraído de escorias salinas en la síntesis de las llamadas arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos metálicos mixtos de fórmula [Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)₂(Aⁿ⁻)_{x/n}].mH₂O (donde M(II) es un catión divalente (Me²⁺), M(III) es un catión trivalente (Me³⁺), A es un anión de carga n, y es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, que determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio iónico). Estos compuestos son hidróxidos dobles laminares que incorporan aniones y agua en el espacio laminar. El documento muestra la obtención de hidrotalcitas de cationes divalentes tales como Co²⁺, Mg²⁺ y Ni²⁺, a partir del aluminio catiónico (Al³⁺) extraído de escorias salinas, mediante coprecipitación modificada en un único paso, lo que se consigue gracias a que el aluminio extraído de las escorias salinas se añade gota a gota y en caliente sobre una disolución que contiene tanto el agente precipitante como el catión metálico divalente y el anión interlaminar. Entre otras, el método tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción.

En la Patente Española ES2803955 B2 Gil y col. [30] desarrollan un procedimiento de preparación de hexaaluminatos, aluminatos hexagonales con una estructura peculiar que les hace térmicamente estables hasta 1600 °C. La fórmula general de estos compuestos puede expresarse como AB_xAl_{12-x}O₁₉, donde A típicamente es un catión mono, di, o trivalente del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos o los lantánidos (por ejemplo, Na, Ba, La, etc). B representa un catión de un metal de transición (Mn, Fe, Co, Cu, Ni, etc), incluidos metales nobles (Ir, Ru, Pd, Rh, etc) que pueden sustituir parcial o completamente las posiciones del Al cristalográfico. Mediante el procedimiento de síntesis incluido en esta patente se obtienen hexaaluminatos de LaAl₁₂O₁₉ a temperaturas de calcinación inferiores

a las habituales (1200 frente a 1600 °C) y con una estructura cristalina perfectamente definida, así como propiedades texturales que les proporcionan ventajas frente a los materiales obtenidos por los métodos tradicionales con reactivos comerciales y que los hacen adecuados como catalizadores específicos para reacciones que se producen a alta temperatura, como producción de gas de síntesis (CO/H₂) a partir de biogás (CO₂/CH₄).

Perovskitas y su síntesis:

Los óxidos tipo perovskitas son una clase de materiales que tienen una estructura parecida al mineral de su mismo nombre CaTiO₃. Estos materiales muestran su estructura cristalina cuando los precursores son calcinados a alta temperatura por lo que presentan una excepcional resistencia al sinterizado térmico que hace que sean atractivos catalizadores para aplicaciones a altas temperaturas, como sería la combustión y oxidación parcial de CH₄, el reformado seco de CH₄ a gas de síntesis y la descomposición de N₂O. La fórmula general de los compuestos puede expresarse como ABO₃ o A₂BO₄. En los materiales de tipo ABO₃, los iones A son metales alcalinos, alcalinos térreos u otros cationes grandes como K⁺, Na⁺, Ca²⁺, La³⁺ y Y³⁺, mientras que los iones B son cationes de metales de transición. En el caso de los óxidos A₂BO₄, se alternan capas de ABO₃ y AO.

La preparación de perovskita generalmente implica altas temperaturas de calcinación que dan como resultado valores de superficies específicas bajos para estos materiales, típicamente 10 m²/g. Sin embargo, los materiales de perovskita cuando se les aplican procesos de activación (ya sea antes de la reacción o durante la reacción) producen partículas de metal más pequeñas altamente dispersas sobre la estructura de óxido mixto, lo que puede permitir observar un elevado comportamiento catalítico. Igualmente, la sustitución parcial de los iones A y B permiten modificar y controlar las propiedades superficiales y redox de estos materiales, permitiendo que se trate de materiales de gran interés en aplicaciones de luminiscencia.

Con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas de las perovskitas, se han desarrollado varias vías sintéticas para aumentar las propiedades texturales de estos sólidos. Así, cabe citar los métodos de estado sólido, sol-gel y sol-gel modificado (Pechini), co-precipitación, hidrotermal, entre otros [31]. En el caso de las perovskitas con una estructura tipo AAlO₃ hay que tener en cuenta las características de la fuente de aluminio para incrementar las propiedades texturales de los sólidos que se sintetizan. El método de síntesis más extendido es la reacción en estado sólido, también denominado mecano-síntesis o unión mecánica. En este procedimiento se hacen reaccionar los óxidos

individuales que forman parte de la estructura de la perovskita mediante contacto mecánico. Posteriormente se requiere alcanzar temperaturas de 1500 °C para obtener la estructura final con superficies específicas que raramente superan los 2,5 m²/g [32,33].

- 5 La síntesis de perovskitas mediante el método sol-gel permite obtener óxidos con una estructura homogénea y con una composición controlada. El objetivo es obtener un gel en disolución con un agente acomplejante que permita, mediante tratamiento térmico, generar el material cristalino. Una modificación es el denominado método Pechini en el que se emplea ácido cítrico. El principio de este método se basa en la reacción de complejación
- 10 entre el catión metálico y el ácido cítrico. Otros reactivos que también se han propuesto son los ácidos tartárico, esteárico u oxálico [34]. Este procedimiento de preparación ha sido descrito por Bai y col. [35] mediante el cual preparan perovskitas de LaAlO₃ sustituidas por Mg. Los autores presentan evidencias mediante difracción de rayos X en las que no se detectan óxidos de Mg, por lo que indican que el Mg se ha incorporado a la estructura de
- 15 la perovskita. La superficie específica encontrada para los catalizadores de níquel basados en estos materiales fue de 10 m²/g, valor acorde con los obtenidos para este tipo de materiales. Hernández Martínez y col. [36] proponen la incorporación de Ca o Ce en la estructura de la perovskita de LaAlO₃ para aumentar la superficie específica del material. De esta forma, si la perovskita inicial presenta un valor de 10 m²/g, la incorporación de Ca
- 20 permite incrementar este valor hasta 22 m²/g, los dos valores obtenidos tras calcinar los materiales a 850 °C. Lee y col. [37] comparan las características obtenidas al sintetizar LaAlO₃ mediante tres métodos, entre los que se encuentran el de estado sólido y el sol-gel. La perovskita obtenida mediante el método Pechini es la que presenta una cristalinidad más elevada tras calcinación a 950 °C, así como un mejor comportamiento
- 25 catalítico. Sin embargo, estos valores de superficie específica siguen siendo bajos para aplicaciones donde se necesita que la fase activa metálica esté bien dispersada en un alto contenido. La presente invención proporciona una solución a ese problema.

Referencias bibliográficas

- 30 1. G. Drossel, S. Friedrich, W. Huppertz, C. Kammer, W. Lehnert, O. Liesenberg, M. Paul, K. Schemme, Aluminum Handbook, Vol. 2. Forming, Casting, Surface Treatment, Recycling and Ecology. Ed. Aluminum-Verlag Marketing and Kommunikation GMBH, (2003).
2. J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling, J. Light Metals, 2, (2002), 89-93.

3. A. Gil, Management of the salt cake from secondary aluminium fusion processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, (2005), 8852-8857.
4. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Characterization and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching, *Minerals Engineering*, 20, (2007), 1376-1390.
5. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes, *International Journal of Mineral Processing*, 93, (2009), 1-5.
6. F.A. López, E. Sáinz, A. Formoso, I. Alfaro, The recovery of alumina from salt slags in aluminium remelting, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 33, (1994), 29-33.
7. D.A. Pereira, Barroso de Aguiar, F. Castro, M.F. Alemida, J.A. Labrincha, Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags, *Cement and Concrete Research*, 30, (2000), 1131-1138.
8. D.G. Graczyk, A.M. Essling, E.A. Huff, F.P. Smith, C.T. Snyder, Analytical chemistry of aluminium salt cake, in: *Light Metals: proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Warrendale, PA, 1997*, pp. 1135-1140.
9. Y. Xiao, M.A. Reuter, U. Boin, Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment, *J. Environ. Sci. Health A* 40, (2005), 1861-1875.
10. M. Davies, P. Smith, W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion, *Miner. Eng.* 21, (2008), 605-612.
11. X.-L. Huang, A. El Badawy, M. Arambewela, R. Ford, M. Barlaz, T. Tolaymat, Characterization of salt cake from secondary aluminum production, *J. Hazardous Materials*, 273, (2014), 192-199.
12. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Environmental Protection Agency, Ireland, valid from 1 January 2002.
13. J.N. Hryn, E.J. Daniels, T.B. Gurganus, K.M. Tomaswick, Products from salt cake residue oxide, *Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials*, P.B. Queneau and R.D. Peterson, Eds. The Minerals, Metals & Materials Society, 905-916 (1995).
14. G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
15. C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).

16. L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful products. WO 94/12434 (1994).
17. B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of γ -alumina from waste aluminium dross, Minerals Engineering, 20, (2007), 252-258.
- 5 18. J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. US Patent 6,110,434 (2000).
19. E. David, J. Kopac, Aluminum recovery as a product with high added value using aluminium hazardous waste. Journal of Hazardous Materials, 261, (2013), 316-324.
20. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured γ -alumina powder production: Kinetic study. Journal of Environmental Management, 212, (2018), 278-291.
21. M. Mahinroosta, A. Allahverdi, A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross. Journal of Cleaner Production, 179, (2018), 93-102.
- 15 22. C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003)
23. C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556
20 (2008).
24. H. Park, H. Lee, J. Kim, A processing for recycling of the domestic aluminum dross, Global Symposium on Recycling, Waste Treatments and Clean technology, Vol. II. REWAS, San Sebastian, Spain, p. 995.
25. E.A. El-Katatny, S.A. Halany, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste, Powder Technology, 132, (2003), 137-144.
26. M. Jung, B. Mishra, Recovery of gibbsite from secondary aluminum production dust by caustic leaching, Minerals Engineering, 127, (2018), 122-124.
27. A. Meshram, A. Jain, D. Gautam, K.K. Singh, Synthesis and characterization of tamarugite from aluminium dross: Part I, Journal of Environmental Management, 232,
30 (2019), 978-984.

28. Y. Zhang, Z. Guo, Z. Han, X. Xiao, Effect of rare earth oxides doping on MgAl_2O_4 spinel obtained by sintering of secondary aluminium dross. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, (2018), 2597-2603.
29. A. Gil Bravo, S.A. Korili, E. Arrieta Chango, Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio. ES 2,673,587 (2018).
30. A. Gil Bravo, S.A. Korili, E.G. Fuentes Ordóñez, J.J. Torrez Herrera, Hexaaluminatos con propiedades texturales mejoradas, preparación de los mismos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio y su uso. ES 2,803,955 (2021).
31. H.J. Muñoz, S.A. Korili, A. Gil, Progress and recent strategies in the synthesis and catalytic applications of perovskites based on lanthanum and aluminum, *materials*, 15, (2022), 3288.
32. Q. Zhang, F. Saito, mechanochemical synthesis of lanthanum aluminate by grinding lanthanum oxide with transition alumina, *Journal of American Ceramics Society*, 83, (2000), 439-441.
33. M. Fabián, B.I. Arias-Serrano, A.A. Yaremchenko, H. Kolev, M. Kanuchova, J. Briancin, Ionic and electronic transport in calcium-substituted LaAlO_3 perovskites prepared via mechanochemical route, *Journal of European Ceramics Society*, 39, (2019), 5298-5308.
34. T.O.L. Sunde, T. Grande, M.-A. Einarsrud, Modified pechini synthesis of oxide powders and thin films, *Journal of Solgel Science and Technology*, (2016), 1-30.
35. X. Bai, G. Xie, Y. Guo, L. Tian, H.M. El-Hosainy, A.E. Awadallah, S. Ji, Z.-J. Wang, A highly active Ni catalyst supported on Mg-substituted LaAlO_3 for carbon dioxide reforming of methane, *Catalysis Today*, 368, (2019), 78-85.
36. A.H. Martínez, E. López, L.E. Cadús, F.N. Agüero, Elucidation of the role of support in Rh/perovskite catalysts used in ethanol steam reforming reaction, *Catalysis Today*, 372, (2021), 59-69.
37. G. Lee, I. Kim, I. Yang, J.-M. Ha, H.B. Na, J.C. Jung, Effects of the preparation method on the crystallinity and catalytic activity of LaAlO_3 perovskites for oxidative coupling of methane, *Applied Surface Science*, 429, (2018), 55-61.

Breve descripción de la invención

La presente invención describe un proceso de preparación de perovskitas con una estructura tipo ABO_3 , preferiblemente $LaAlO_3$, donde el aluminio se obtiene a partir del aluminio extraído de una escoria de aluminio, preferiblemente de una escoria salina. El método propuesto parte de una disolución acuosa que contiene aluminio que procede del tratamiento químico con disoluciones ácidas de escorias salinas generadas en el reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio.

El proceso de la invención es un proceso de precipitación/gelificación en el que se emplea ácido cítrico como agente precipitante, aunque se pueden emplear ácido trimésico (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico), ácido tereftálico, trimetil 1,3,5-benzenotricarboxilato, 1,3,5-tris (4-carboxifenil)-benceno, ácido fumárico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, 1-amino-3,5-dicarboxi-benceno, entre otros. Así se preparan por separado la disolución que contiene el aluminio extraído de la escoria salina y el agente gelificante (según una relación molar gelificante/metal). A esta disolución, preferiblemente, se le añade gota a gota la disolución que contiene La^{3+} , aunque también se puede realizar de manera inversa, añadir sobre la disolución de La^{3+} , la disolución que contiene Al^{3+} y agente gelificante, e inclusive que sea la disolución de La^{3+} la que contenga el gelificante. Por tanto, las metodologías de síntesis propuestas permiten modificar tanto el medio ácido de extracción como el orden y los agentes gelificantes presentes en el método de síntesis, con la idea de obtener lo más pura posible, y con las mejores propiedades texturales, la estructura deseada.

Así, puede decirse que el objeto de la presente invención se refiere a un método de preparación de perovskitas ABO_3 , preferiblemente $LaAlO_3$ y derivados suyos a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio, y a su aplicación como catalizadores, por ejemplo, en la reacción de síntesis de CO e H_2 a partir de biogás y que comprende las etapas de:

a) obtener una disolución que contiene Al^{3+} a partir de la escoria salina por medio de las subetapas de

- i) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida,
- ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina,
- iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene Al^{3+} en disolución,

b) obtener un precursor de la perovskita en un líquido mediante un procedimiento en el que se mezcla la disolución acuosa que contiene Al^{3+} y el agente gelificante, gota a gota, con otra disolución que contiene La^{3+} ;

- 5 c) someter el precursor sólido obtenido en la etapa b) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C.

La etapa b) de obtención del precursor se lleva a cabo mediante un procedimiento que, preferiblemente, se selecciona del grupo de:

- 10 i) un procedimiento de precipitación, que comprende las subetapas de:
- a. mezclar la disolución que contiene Al^{3+} con ácido cítrico como agente precipitante y añadir sobre esta disolución, gota a gota, y en caliente la disolución que contiene La^{3+} ,
 - 15 b. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. como mínimo hasta que se termine de añadir la disolución que contiene La^{3+} y hasta un máximo de 16 h,
 - c. opcionalmente, separar el sólido formado en la subetapa b. del sobrenadante; y
 - d. opcionalmente, someter el sólido obtenido en b. o en c. a un tratamiento de secado; y,
 - 20 e. opcionalmente, las disoluciones que contienen Al^{3+} y La^{3+} se pueden añadir por separado, y gota a gota, a una disolución que contiene el agente precipitante; y,
 - f. opcionalmente, la disolución que contiene La^{3+} puede contener el agente precipitante y añadirse, gota a gota, a la disolución que contiene Al^{3+} ;
 - 25
- ii) un procedimiento de gelificación, que comprende las subetapas de:
- g. mezclar la disolución que contiene Al^{3+} con ácido trimésico (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico) como agente precipitante y añadir sobre esta disolución, gota a gota, y en caliente la disolución que contiene La^{3+} ,
 - 30 h. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa g. como mínimo hasta que se termine de añadir la disolución que contiene Al^{3+} y hasta un máximo de 16 h,
 - 35

- i. tratamiento hidrotermal que consiste en introducir la disolución resultante de h. en un reactor de teflón cerrado y tratarla a una temperatura de 120 °C durante un tiempo máximo de 48 h.
 - 5 j. opcionalmente, separar el sólido formado en la subetapa i. del sobrenadante; y,
 - k. opcionalmente, someter el sólido obtenido en i. o en j. a un tratamiento de secado; y,
 - 10 l. opcionalmente, las disoluciones que contienen Al^{3+} y La^{3+} se pueden añadir por separado, y gota a gota, a una disolución que contiene el agente precipitante; y,
 - m. opcionalmente, la disolución que contiene La^{3+} puede contener ya el agente precipitante y añadirse, gota a gota, a la disolución que contiene Al^{3+} ;
- 15 Siguiendo este método, en la etapa b) se obtienen los precursores de las perovskitas, preferiblemente en forma sólida, ya sea por efecto de su precipitación o bien por efecto de su secado (dependiendo del procedimiento de preparación de los precursores utilizado). El precursor es sometido, preferiblemente, a un tratamiento térmico inicial que produce el secado del mismo, y luego es sometido a continuación a un tratamiento térmico final, al
- 20 que habitualmente se denomina calcinación, a temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C que produce las perovskitas. El tratamiento posterior de estos materiales permite obtener propiedades texturales mejoradas, útiles para ser empleadas como catalizadores o soportes de catalizadores.
- 25 Otro aspecto de la presente invención es el uso de las perovskitas obtenidas por el método de la presente invención como catalizadores. Se prefiere el uso como catalizadores, particularmente en reacciones que tienen lugar a temperaturas elevadas, para lo que la perovskita preferiblemente presenta una superficie específica comprendida entre 5 y 20 m^2/g . Una posible realización es el uso como catalizadores en reacciones de formación de
- 30 gas de síntesis (producción de H_2 y CO) a partir del reformado de CH_4 y/u otros hidrocarburos en presencia de CO_2 , así como también la combustión y oxidación parcial de CH_4 , y la descomposición de N_2O .

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención se refiere a la fabricación de perovskitas y derivados suyos con propiedades texturales mejoradas a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio, a las perovskitas obtenidas por dicho procedimiento y al uso de las mismas como catalizadores.

5

El proceso de síntesis se lleva a cabo empleando directamente y, preferiblemente, en caliente, la disolución que contiene Al^{3+} , sin ningún paso de acondicionamiento y aplicando nuevos procedimientos para la obtención de los precursores de las perovskitas en los que no es necesario el control del pH. Estos nuevos procedimientos, concretamente, son métodos alternativos de obtención de los precursores de perovskitas, con resultados aproximadamente similares: son los procedimientos que se denominan en el presente documento procedimiento de precipitación y procedimiento de gelificación. A continuación, los precursores de perovskitas obtenidos por uno cualquiera de los procedimientos son sometidos, preferiblemente, a tratamiento hidrotermal, del que se obtienen los precursores en forma sólida y separados del medio en el que se han formado, y posterior tratamiento térmico a temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C, para obtener las perovskitas propiamente dichas, con preferencia por el valor de 950 °C o cercano a él, en el que se obtienen estructuras bien definidas. En el estado de la técnica las temperaturas necesarias para la obtención de perovskitas oscilan entre 1100 y 1600 °C en función de la naturaleza del catión A o B presente en la estructura, de modo que la calcinación a temperatura inferior es una ventaja técnica importante respecto de los métodos comúnmente conocidos. Además, las perovskitas objeto de la presente invención presentan superficies específicas generalmente comprendidas entre 1 y 17 m^2/g , pudiendo extenderse hasta cerca de 240 m^2/g , es decir, notablemente superiores a las obtenidas por muchos de los métodos conocidos en el estado de la técnica y, en cualquier caso, adecuadas para su uso como catalizadores o soporte de catalizadores. Tal como se utiliza en el presente documento, se considera que una perovskita presenta propiedades texturales mejoradas cuando su superficie específica es de al menos 5 m^2/g , que es un valor adecuado para su uso como catalizador, particularmente en reacciones como el reformado de hidrocarburos (preferentemente metano) o la oxidación de diversos compuestos orgánicos térmicamente resistentes.

Las perovskitas sintetizadas pueden ser utilizadas como catalizadores, por ejemplo, en la reacción de reformado seco de metano para la producción de gas de síntesis, proceso para el cual, como en otros documentos del estado de la técnica, se prefieren las perovskitas que incluyen NiO en su formulación.

La presente invención comprende nuevos métodos de síntesis de perovskitas que permiten emplear, directamente y en caliente, la disolución acuosa procedente de la extracción de Al^{3+} de una escoria salina. Para ello, la escoria de partida es tratada con disoluciones de ácidos para extraer aluminio, teniendo en cuenta como variables la naturaleza del ácido, el tiempo y la temperatura de tratamiento. Esta primera etapa de tratamiento del material de partida ya fue descrita y optimizada en una patente anterior, concretamente la Patente Española ES2350435 B2 [49], dirigida al aprovechamiento de la escoria salina una vez tratada para la síntesis de compuestos con una estructura diferente a la de las perovskitas: los hidróxidos dobles laminares conocidos como arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos metálicos mixtos de fórmula $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (donde M(II) es un catión divalente (Me^{2+}), M(III) es un catión trivalente (Me^{3+}), A es un anión de carga n, y x es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, que determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio iónico). El procedimiento de extracción del aluminio descrito en dicha patente española consiste en poner en contacto una escoria salina de aluminio con una disolución acuosa, ácida o alcalina. Las condiciones en las que se lleva a cabo esta etapa de contacto con la escoria o de extracción del aluminio pueden ser cualesquiera, siempre y cuando den lugar a la extracción de aluminio. La temperatura del proceso de contacto generalmente es la temperatura ambiente, pero puede estar en el intervalo comprendido entre 20 °C y la temperatura de reflujo, que será de aproximadamente 100 °C a una presión de 101,33 kPa (1 atmósfera). La presión a la que se lleva a cabo esta etapa puede ser la presión atmosférica, pero también puede llevarse a cabo a presiones superiores. El tiempo de contacto depende en gran medida de la temperatura de reacción, pero generalmente está en el intervalo de 0 a 2 h. Preferiblemente, esta etapa a) de extracción se lleva a cabo en un recipiente con agitación, aunque, opcionalmente y/o con posterioridad a un primer paso de agitación, puede llevarse a cabo en condiciones de reflujo.

En la presente invención se emplea el aluminio extraído de escorias salinas siguiendo el mismo método descrito en las patentes españolas ES2350435 B2, ES2673587 B2 y ES2803955 B2, empleando también directamente, y añadiéndola gota a gota, la disolución obtenida como sobrenadante en el proceso de activación del residuo (la escoria salina). Pero en la presente invención, dicha disolución con el aluminio extraído se utiliza para la síntesis de productos distintos, no mencionados en dichas patentes españolas y que presentan una estructura diferente y peculiar, y diferente a la estructura de las arcillas aniónicas o hidrotalcitas y de los hexaaluminatos. Y, sorprendentemente, la utilización

directa de la disolución que contiene el Al^{3+} extraído de la escoria salina, en combinación con la adición de dicha disolución con Al^{3+} gota a gota a la disolución que contiene los restantes cationes metálicos que se quiere que formen parte de la estructura de la perovskita en el recipiente en el que se forman los precursores, facilitando la obtención de los precursores mediante cualquiera de los dos procedimientos alternativos compatibles con la presente invención y que forman parte de la misma (precipitación y gelificación), da lugar a que se puedan obtener perovskitas calcinando los precursores a temperaturas inferiores a las requeridas en el estado de la técnica, entre 650 y 950 °C, frente a los 1000 – 1400 °C habituales, aunque el intervalo de temperaturas de calentamiento se puede extender hasta, p. ej., 1050 °C para mayor seguridad, como se ha hecho con alguna perovskita concreta en el Ejemplo 1), perovskitas que, además, presentan valores de superficie específica que las hacen adecuadas para uso como catalizadores en reacciones a alta temperatura.

Como las patentes españolas ES2350435 B2, ES2673587 B2 y ES2803955 B2, se prefiere que la escoria salina sea una escoria procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio, con especial preferencia por las escorias procedentes de un horno basculante. Pero el procedimiento de la presente invención también puede aplicarse a escorias salinas procedentes de otros procesos relacionados con el aluminio, quedando incluidas esas otras alternativas dentro del alcance de la invención.

En cuanto a la relación entre los reactivos, se considera apropiado poner en contacto, por ejemplo, 2 g de escoria salina con 0,2 litros de disolución acuosa ácida, como en los Ejemplos de la presente solicitud.

Se prefiere que el pH de la disolución de extracción sea inferior a 2, aunque depende de la naturaleza del ácido. Los ácidos pueden ser origen orgánico o mineral, tales como los ácidos nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4), clorhídrico (HCl) o cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). En concreto, los ácidos preferidos en esta invención son el ácido clorhídrico y cítrico, observándose que a igual concentración se extrae mayor cantidad de aluminio cuando se emplea ácido clorhídrico.

Respecto a la concentración de la disolución acuosa ácida, se prefieren concentraciones de 2,0 mol/litro o inferiores. Así, en dicha disolución acuosa pueden estar presentes uno o más compuestos ácidos a concentraciones comprendidas, preferiblemente, entre 0,1 y 2 mol/litro.

En cuanto a la temperatura de extracción, puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo, pero es preferible esta última dado que la cantidad de aluminio extraída es mayor.

5

Una vez transcurrido el tiempo de contacto que se haya considerado adecuado, se procede a la separación de la escoria salina de la disolución con la que se han extraído el aluminio en forma de cationes Al^{3+} . Para llevar a cabo la etapa de separación de la escoria salina, puede utilizarse cualquier técnica de separación, tal como filtración, centrifugación, 10 decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución y otros similares. En la presente invención, se prefiere la utilización de filtración.

Las subetapas que acaban de describirse, que dan lugar a la obtención de la disolución que contiene Al^{3+} a partir de escorias salinas, están comprendidas en el procedimiento descrito en las patentes de número de publicación ES2350435 B2, ES2673587 B2 y 15 ES2803955 B2 y coinciden en la forma de llevarse a cabo con lo descrito en estos documentos de patente, aunque en los mismos no se mencionaba que el uso de dicha disolución y, concretamente, que la adición de la misma gota a gota y en caliente a un recipiente en el que se va a mezclar con otros cationes metálicos, pudiera tener algún 20 interés o alguna ventaja para la preparación de otras estructuras sólidas de las que forma parte el catión Al^{3+} distintas de las arcillas aniónicas o de los hexaaluminatos, no mencionándose en dichas patentes una posible aplicación para la preparación de compuestos con una estructura como la de las perovskitas, que son el objeto de la presente invención. Las etapas que se detallan a continuación ya están específicamente destinadas 25 a la síntesis de perovskitas y diseñadas para ello.

El aluminio en forma catiónica presente en la disolución acuosa resultante de la etapa a) del método de la presente invención se utiliza para la síntesis de perovskitas. Dicha síntesis se efectúa según esta invención, utilizando directamente y, si se desea, en caliente, la 30 disolución en que se ha extraído el aluminio, sin ningún paso de acondicionamiento, pero añadiéndola gota a gota al recipiente en el que se mezcla con La^{3+} y el agente precipitante/gelificante, todo lo cual no había sido descrito hasta ahora en ninguno de los métodos del estado de la técnica destinados a la preparación de perovskitas. Otras alternativas también incluidas en esta patente son añadir la disolución que contiene La^{3+} 35 con el agente precipitante sobre la disolución de aluminio extraído o que inclusive la disolución de aluminio sea la que contenga el agente precipitante/gelificante. De igual

forma otra alternativa también incluida en esta patente es la de utilizar el agente precipitante como agente de extracción del aluminio y, por tanto, no sería necesario que estuviera presente en la disolución junto a La^{3+} . El método de preparación de perovskitas de la presente invención es el objeto principal de la invención, como se ha explicado anteriormente. El rango de temperaturas en el que se puede utilizar la disolución que contiene Al^{3+} extraído de las escorias salinas, sin necesidad de un calentamiento adicional de dicha disolución que contiene el Al^{3+} extraído, sería entre 40 y 70 °C. La disolución que contiene Al^{3+} se somete a reacción con una disolución que contiene el otro catión metálico que va a formar parte de la estructura de la perovskita para obtener un precursor de la perovskita, lo cual puede conseguirse, según el método de la presente invención, mediante al menos dos procedimientos distintos, a los que se ha denominado precipitación y gelificación, aunque el método de la presente invención es compatible con otros procedimientos de obtención de precursores. Dependiendo del procedimiento concreto de obtención del precursor, la mezcla del catión de aluminio y del otro catión metálico se lleva a cabo bien añadiendo las dos disoluciones, gota a gota, a la disolución que contiene el agente precipitante; la disolución que contiene el catión de aluminio sobre la disolución que contiene el otro catión y el agente precipitante o, inclusive, la disolución que contiene el catión de aluminio y el agente precipitante sobre la disolución que contiene el otro catión. En este tercer caso, el agente precipitante puede actuar también como agente de extracción. En el caso de emplearse una temperatura de extracción más baja de 40 °C, la cantidad de aluminio extraído será mucho menor. En esta situación, la cantidad de perovskita que se pueda sintetizar será también menor o será necesario aumentar el volumen de los equipos dado que los volúmenes de las disoluciones para mantener los rendimientos serán también mayores.

La preparación del precursor mediante el procedimiento de precipitación que forma parte del método de la presente invención requiere la preparación de tres disoluciones. En la primera, como ya se ha mencionado, se parte de una disolución acuosa que contiene aluminio que procede del ataque, con disoluciones ácidas, de escorias salinas generadas en el reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio. Esta disolución no se somete a ningún paso adicional intermedio de preparación, salvo que esté a temperatura inferior y requiera un calentamiento hasta 40 °C – 70 °C. Adicionalmente se prepara otra disolución que contenga el catión que va a formar parte de la estructura de la perovskita. El pH de esta disolución debe ser ácido y puede estar comprendido entre 0 y 5. Estas dos disoluciones se añaden gota a gota, y preferiblemente bajo agitación, a otra disolución que contiene el agente precipitante. El agente precipitante es preferentemente ácido cítrico

preferiblemente a una concentración 1,0 mol/litro, que es la que provocará la precipitación. Pueden utilizarse otros agentes precipitantes, que incluyen el ácido oxálico, el carbonato amónico, el hidróxido de amonio y de sodio.

- 5 El tiempo de reacción entre las disoluciones puede variar, aunque se considera adecuado que esté comprendido entre al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 16 h, prefiriéndose que esté entre 1 y 6, como en el Ejemplo 1 de la presente solicitud. La reacción se lleva a cabo bajo agitación, siendo recomendable que la velocidad de agitación se encuentre en el intervalo entre 100 y 700 r.p.m.

10

Preferiblemente, el precursor se separa del medio líquido en el que se ha formado mediante una técnica que se selecciona, por ejemplo, del grupo de filtración, centrifugación, decantación o evaporación directa del disolvente (como en el Ejemplo 1). También se prefiere que se someta a un tratamiento térmico de secado, opcionalmente tras haber sido separado del medio líquido en el que se ha formado, tratamiento de secado que puede producirse en una estufa a presión atmosférica, o a vacío. Cuando el secado se produce en estufa, se prefiere que dure entre 4 y 24 h, y más preferiblemente, que se produzca a 200 °C durante 16 h.

- 20 El método de la presente invención de preparación de perovskitas a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, en el que los precursores se obtienen mediante el procedimiento de precipitación modificado que se acaba de describir, puede así definirse también como un método que comprende las etapas de:

- 25 a) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida;
 b) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina;
 c) separar la escoria salina de la disolución acuosa con Al^{3+} resultante;
 d) añadir la disolución acuosa de la etapa c), gota a gota, en caliente y juntamente con otra disolución que contiene un agente precipitante, sobre una disolución que
 30 contiene La^{3+} ;
 e) dejar reaccionar al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 16 h.

- en donde las etapas d) y e) serían las propias del procedimiento de obtención de
 35 precursores por precipitación modificada. La etapa d) también puede verse modificada si los dos cationes se adicionan, por separado y gota a gota, sobre la disolución de agente

precipitante, y si el agente precipitante (ácido cítrico) se emplea como agente de extracción y la disolución se añade, gota a gota, sobre la disolución de La^{3+} .

El método de obtención de las perovskitas comprende las etapas adicionales de:

5

- f) separar el sólido formado en e) del sobrenadante;
- g) someter el sólido obtenido en f) a tratamiento térmico inicial (que puede ser en estufa o a vacío).
- h) someter el sólido obtenido en g) a tratamiento térmico final, a temperatura

10

comprendida preferentemente entre 650 y 1050 °C, preferiblemente 950 °C.

En segundo procedimiento de obtención de precursores, el procedimiento de gelificación, la disolución que contiene el catión aluminio, y que procede de la extracción del mismo con disoluciones ácidas, se mezcla con ácido trimésico (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico) como agente precipitante. Pueden utilizarse otros agentes precipitantes, que incluyen por ejemplo ácido tereftálico, trimetil 1,3,5-benzenotricarboxilato, 1,3,5-tris (4-carboxifenil)-benceno, ácido fumárico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, 1-amino-3,5-dicarboxi-benceno, entre otros. La disolución resultante no es sometida a ningún paso adicional intermedio de preparación. Sobre esta disolución se añade otra disolución que contiene el catión que va a formar parte de la estructura de la perovskita. Se debe dejar que transcurra la reacción al menos hasta que se termine de añadir la disolución que contiene el catión metálico y hasta un máximo de 16 h, prefiriéndose que esté entre 1 y 6, como en el Ejemplo 2 de la presente solicitud. El pH de la disolución resultante debe ser ácido y puede estar comprendido entre 0 y 5.

25

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, no se obtiene un precipitado, sino que es conveniente someter la mezcla obtenida a un tratamiento de secado (que puede ser en estufa, a vacío, o incluso un tratamiento adicional en un reactor autoclave por un tiempo máximo de 48 h), a una temperatura comprendida entre 60 y 120 °C, para obtener el precursor en forma sólida y someterlo al tratamiento final de calcinación para obtener la perovskita. Como en el caso anterior, este método tiene la ventaja de que no es necesario controlar el pH de la reacción.

30

El método de la presente invención de preparación de perovskitas a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, en el que los precursores se

35

obtienen mediante el procedimiento de gelificación que se acaba de describir, puede así definirse también como un método que comprende las etapas de:

- f) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida;
- 5 g) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina;
- h) separar la escoria salina de la disolución acuosa con Al^{3+} resultante;
- i) preparar una disolución que contenga el Al extraído en la etapa h) con el agente gelificante;
- j) añadir a la disolución resultante de la etapa i), gota a gota, otra disolución que
- 10 contiene La^{3+} ;
- k) dejar reaccionar al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 16 h.

en donde las etapas i) y j) serían las propias del procedimiento de obtención de precursores por gelificación. La etapa i) también puede verse modificada si los dos cationes se

15 adicionan, por separado y gota a gota, sobre la disolución de agente gelificante, y si el agente gelificante (ácido trimésico) se utiliza inicialmente para preparar una disolución conjunta con La^{3+} .

20 El método de obtención de las perovskitas comprende las etapas adicionales de:

- i) someter la disolución obtenida en k) a un tratamiento hidrotermal;
- j) someter el sólido obtenido en l) a tratamiento térmico inicial;
- k) someter el sólido obtenido en n) a tratamiento térmico final, a temperatura
- 25 comprendida preferentemente entre 650 y 1050 °C, preferiblemente 950 °C.

Merece destacar que ninguno de los métodos de preparación de perovskitas del estado de la técnica incluye, propone o sugiere la síntesis de perovskitas a partir de un residuo industrial concretamente la escoria de aluminio, por lo que el método que se propone aquí

30 constituye una alternativa nueva e inventiva de los procedimientos habituales.

En los Ejemplos que se presentan a continuación, se describe la síntesis de perovskitas a partir de una escoria salina procedente de los procesos de reciclaje del aluminio empleando como agente precipitante ácido cítrico y como agente gelificante ácido trimésico. Los

35 sólidos obtenidos y su tratamiento posterior con ácido nítrico permite obtener sólidos con una estructura tipo perovskita con una sorprendente elevada superficie específica estable

a altas temperaturas, resultado que no ha sido previamente reportado en los trabajos del estado de la técnica.

Los ejemplos realizados en el **Ejemplo 3** mediante la incorporación de NiO demuestran que los materiales sintetizados pueden ser utilizados como catalizadores en el reformado de metano con dióxido de carbono.

El método de síntesis de perovskitas y las características de las mismas se explicarán ahora en más detalle por medio de Ejemplos incluidos a continuación.

Descripción de las figuras

Fig. 1: Difractogramas de rayos X de las perovskitas LaAlO_3 sintetizadas por el procedimiento de precipitación con precursores de aluminio extraído con una disolución de HCl 2,0 mol/litro de escorias salinas en las que se mantiene constante la razón agente precipitante (ácido cítrico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 (LAHP(3,0)) y se estudia el efecto de la temperatura de calcinación entre 650 y 950 °C durante 5 h. A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción de LaAlO_3 en polvo con su número de referencia y se incluye también las líneas de difracción de La_2O_3 y FeAlO_3 . También se incluye el difractograma del precursor secado a 200 °C (LAHP(3,0)-D).

Fig. 2: Difractogramas de rayos X de las perovskitas LaAlO_3 sintetizadas por el procedimiento de precipitación con precursores de aluminio extraído con una disolución de HCl 2,0 mol/litro de escorias salinas en las que se mantiene constante la temperatura de calcinación de 950 °C durante 5 h y se estudia el efecto de la razón agente precipitante (ácido cítrico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 0,5, 2,0 y 3,0 (LAHP(0,5), LAHP(2,0) y LAHP(3,0)). A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción de LaAlO_3 en polvo con su número de referencia y se incluye también las líneas de difracción de La_2O_3 y FeAlO_3 . También se incluye el difractograma de la perovskita sintetizada con sales comerciales de Al^{3+} y La^{3+} , siendo la razón agente precipitante (ácido cítrico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 (PC(3,0)).

Fig. 3: Difractogramas de rayos X de la perovskita LaAlO_3 sintetizada por el procedimiento de precipitación con precursores de aluminio extraído con una disolución de HCl 2,0 mol/litro de escorias salinas siendo la razón agente precipitante (ácido cítrico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 y tratada a una temperatura de 950 °C (LAHP(3,0)-950). Se incluye también, y se compara, el difractograma de la misma muestra tratada con ácido nítrico concentrado y

calcinada nuevamente a 950 °C durante 5 h (LAHP(3,0)-950-H). Asimismo se incluyen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Fig. 4: Difractogramas de rayos X de las perovskitas LaAlO_3 sintetizadas por el procedimiento de precipitación con precursores de aluminio extraído con una disolución de ácido cítrico 1,0 mol/litro de escorias salinas en las que se mantiene constante la razón agente precipitante (ácido cítrico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 (LAC) y se modifica la temperatura de calcinación de 650 a 1050 °C durante 5 h. A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción de LaAlO_3 en polvo con su número de referencia. También se incluye el difractograma de la perovskita sintetizada y secada a una temperatura de 200 °C (LAC-200).

Fig. 5: Difractogramas de rayos X de la perovskita LaAlO_3 sintetizada por el procedimiento de precipitación con precursores de aluminio extraído con una disolución de ácido cítrico 1,0 mol/litro de escorias salinas siendo la razón agente precipitante (ácido cítrico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 y tratada a una temperatura de 1050 °C (LAC-1050). Se incluye también, y se compara, el difractograma de la misma muestra tratada con ácido nítrico concentrado y calcinada nuevamente a 1050 °C durante 5 h (LAC-1050-H). Asimismo se incluyen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Fig. 6: Difractogramas de rayos X de las perovskitas LaAlO_3 sintetizadas por el procedimiento de gelificación con precursores de aluminio extraído con una disolución de HCl 2,0 mol/litro de escorias salinas en las que se mantiene constante la razón agente precipitante (ácido trimésico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 (LAHM(3,0)) y se estudia el efecto de la temperatura de calcinación entre 750 y 1050 °C durante 5 h. La duración del tratamiento hidrotermal es de 12h. A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción de LaAlO_3 en polvo con su número de referencia. También se incluye el difractograma del precursor secado a 60 °C (LAHM(112h)-(3,0)-D).

Fig. 7: Difractogramas de rayos X de las perovskitas LaAlO_3 sintetizadas por el procedimiento de gelificación con precursores de aluminio extraído con una disolución de HCl 2,0 mol/litro de escorias salinas en las que se mantiene constante la temperatura de calcinación de 750 °C durante 5 h, el tratamiento hidrotermal de 12 h y se estudia el efecto de la razón agente precipitante (ácido trimésico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 0,7; 2,0 y 3,0 (LAHM(0,7), LAHM(2,0) y LAHM(3,0)). A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción de LaAlO_3 en polvo con su número de referencia. También se incluye el

difractograma de la perovskita sintetizada con sales comerciales de Al^{3+} y La^{3+} , siendo la razón agente precipitante (ácido trimésico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 0,7) (MOX-C(=0,7)).

Fig. 8: Difractogramas de rayos X de la perovskita LaAlO_3 sintetizada por el procedimiento de gelificación con precursores de aluminio extraído con una disolución de HCl 2,0 mol/litro de escorias salinas siendo la razón agente precipitante (ácido trimésico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 y tratada a una temperatura de 950 °C (LAHM(3,0)-950). La duración del tratamiento hidrotermal es de 24 h. Se incluye también, y se compara, el difractograma de la misma muestra tratada con ácido nítrico concentrado y calcinada nuevamente a 950 °C durante 5 h (LAHM(3,0)-950-H). Asimismo se incluyen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Fig. 9: Difractogramas de rayos X de las perovskitas LaAlO_3 sintetizadas por el procedimiento de gelificación con precursores de aluminio extraído con una disolución de ácido cítrico 1,0 mol/litro de escorias salinas en las que se mantiene constante la razón agente precipitante (ácido trimésico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 (LACM) y se modifica la temperatura de calcinación de 750 a 950 °C durante 5 h. A título comparativo, se incluye en panel inferior el patrón de difracción de LaAlO_3 en polvo con su número de referencia. También se incluye el difractograma de la perovskita sintetizada y secada a una temperatura de 200 °C (LACM-D).

Fig. 10: Difractogramas de rayos X de la perovskita LaAlO_3 sintetizada por el procedimiento de gelificación con precursores de aluminio extraído con una disolución de ácido cítrico 1,0 mol/litro de escorias salinas siendo la razón agente precipitante (ácido trimésico)/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 y tratada a una temperatura de 950 °C (LACM(3,0)-950). La duración del tratamiento hidrotermal es de 24 h. Se incluye también, y se compara, el difractograma de la misma muestra tratada con ácido nítrico concentrado y calcinada nuevamente a 950 °C durante 5 h (LACM(3,0)-950-H). En este caso se ha estudiado también el tiempo de contacto entre el sólido LACM(24h)-950 y el ácido nítrico. Asimismo se incluyen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Fig. 11: Conversión de CH_4 y CO_2 y razón molar H_2/CO , según el tiempo en corriente (TOS), en la reacción de reformado seco de CH_4 . Catalizadores Ni/Comercial- LaAlO_3 , Ni/LAHM(24h)(3,0)-950-H y Ni/LAHP(3,0)-950-H. Condiciones de reacción: GHSV = 120.000 $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Temperatura de reacción = 700 °C, P = presión atmosférica, composición molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He}$ = 10:10:80, peso de catalizador = 25 mg.

Ejemplos

Ejemplo 1. Obtención de perovskitas de La y Al, método de precipitación.

5 En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno basculante y de un tamaño de partícula inferior a 1 mm para la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

La extracción química se llevó a cabo empleando disoluciones acuosas de HCl (65%,
10 Panreac) y ácido cítrico (Oppac S.A., 99%) en varias concentraciones. Concretamente, concentraciones comprendidas entre 0 y 2,0 mol/litro. El tiempo de reacción fue en todos los casos de 2 h, realizándose también extracciones sucesivas del sólido tratado con una nueva disolución de ácido. Brevemente, en cada activación 2 g de escoria salina se ponen en contacto con 0,2 litros de disolución de ácido. La velocidad de agitación de las
15 suspensiones fue de 600 r.p.m. Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se filtraron para separar la escoria de la disolución. El sólido obtenido se secó en una estufa a 200 °C durante 16 h y se volvió a poner en contacto con una disolución de ácido, con la misma razón ácido/escoria y bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Este proceso se repitió tres veces. La cantidad de aluminio extraída, así como la de otros
20 metales, se analizó mediante ICP-radial y se recogen en la **Tabla 1**. Las cantidades extraídas son sucesivas y a partir del cuarto tratamiento se extrae sólo el 30% del valor correspondiente a la primera etapa.

25 **Tabla 1.** Composición química de las disoluciones de extracción después de extracciones sucesivas con HCl (2 mol/litro).

Muestra	Al (g/litro)	Fe (mg/litro)	Ca (mg/litro)	Mg (mg/litro)
Al1_2,0	4,94 ± 0,69	806 ± 21	987 ± 16	248 ± 3
Al2_2,0	4,62 ± 1,01	406 ± 11	231 ± 3	163 ± 4
Al3_2,0	3,78 ± 0,38	119 ± 2	74,2 ± 1,5	129 ± 2
Al4_2,0	1,62 ± 0,64	31,5 ± 0,3	35,9 ± 0,7	64,4 ± 0,8

Los resultados de las extracciones con ácido cítrico con concentraciones 0,5, 1 y 2 mol/litro se recogen en la **Tabla 2**. La cantidad de aluminio extraída es mayor a medida que aumenta la concentración de ácido. No se alcanzan los valores de extracción de aluminio al utilizar
30 HCl.

Tabla 2. Composición química de las disoluciones de extracción después de extracciones con ácido cítrico de varias concentraciones.

Muestra	Al (g/litro)	Fe (mg/litro)	Ca (mg/litro)	Mg (mg/litro)
CAI_0,5	1,83 ± 0,01	434,8 ± 3,8	563,1 ± 4,8	165,9 ± 1,2
CAI_1,0	2,26 ± 0,04	522,5 ± 5,3	646,5 ± 13	196,7 ± 3,2
CAI_2,0	2,35 ± 0,01	510,4 ± 6,6	665,4 ± 14,6	202,1 ± 0,6

En un primer ensayo dentro de este procedimiento de precipitación, las perovskitas de La y Al se prepararon a partir de las disoluciones acuosas de $\text{LaCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (grado análisis, 99,9%, Sigma) (6 mmol) y ácido cítrico (37 mmol) disueltos en 75 cm³ de agua. Sobre esta disolución se añaden gota a gota y bajo agitación de 950 r.p.m. 25 cm³ de una disolución de Al^{3+} (6 mmol) obtenida mediante extracción con HCl 2,0 mol/dm³. El tiempo de contacto fue de 1 h y presión atmosférica. Transcurrido este tiempo los disolventes se evaporan a 80 °C, se obtiene un sólido que es secado a 200 °C durante 16 h. La calcinación se llevó a cabo durante un periodo de 0,5 a 12 h, siendo preferible 5 h.

La superficie específica de los sólidos obtenidos se determinó mediante adsorción de N_2 (Air Liquide, 99,999%) a -196 °C en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2020 Plus) de la casa comercial Micromeritics). Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizado en el experimento fue de 0,2 g.

Estos materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance. Un ejemplo representativo se presenta en la **Figura 1**, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2 theta), como es habitual en los difractogramas de rayos X, para una perovskita sintetizada según las condiciones indicadas para este ejemplo, siendo la relación ácido cítrico/($\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$) = 3,0 y modificándose la temperatura de calcinación entre 650 y 950 °C. Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAlO_3 en polvo, según la carta 96-220-6577 de la base de datos de PDF (*"poder diffraction file"*. Carta de difracción en polvo), que se puede adquirir por ejemplo a través de la página web del ICDD (*International Center for Diffraction Data*: Centro Internacional de Datos de Difracción, www.icdd.com). También se incluye el difractograma del precursor secado a 200 °C (LAHP(3,0)-D).

Los resultados de difracción de rayos X incluidos en la **Figura 1** confirman la obtención de perovskita de La a una temperatura de 650 °C siendo el Al utilizado el extraído mediante el uso de HCl. Se detecta también la presencia de La₂O₃ en pequeñas cantidades. A medida que aumenta la temperatura las señales de este óxido se reducen y a 950 °C sólo se observan las líneas de difracción asignables a la perovskita LaAlO₃.

Otro ejemplo representativo se presenta en la **Figura 2**, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2 theta). Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAlO₃ en polvo. En este caso se mantiene constante la temperatura de calcinación de 950 °C y se modifica la relación ácido cítrico/(La³⁺ + Al³⁺) entre 0,5 y 3,0. Se incluye también el difractograma correspondiente a la perovskita sintetizada con una relación ácido cítrico/(La³⁺ + Al³⁺) = 3,0, pero el Al utilizado procede de una sal comercial (Al(NO₃)₃·9H₂O). En este caso se observa que para relaciones ácido cítrico/(La³⁺ + Al³⁺) = 3,0 se obtiene la perovskita pura, sin presencia de La₂O₃ o de otros óxidos que se pueden considerar como impurezas.

Adicionalmente se incluye en la **Figura 3** tanto el difractograma de rayos X como la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la perovskita sintetizada con una relación ácido cítrico/(La³⁺ + Al³⁺)=3,0 y calcinada a 950 °C durante 5 h. Estos resultados se comparan con los obtenidos para la misma muestra tratada posteriormente con HNO₃ concentrado y calcinada de nuevo a 950 °C, tras lavado. La estructura cristalina permanece identificándose como perovskita, pero el área superficial ha aumentado considerablemente, de 14 a 244 m²/g, lo cual es un logro muy importante para esta invención que permite desarrollar este tipo de materiales con una superficie específica elevada y puede hacer que sean catalizadores o soporte de catalizadores con interesantes aplicaciones.

En la misma línea de lo expuesto anteriormente, en la **Figura 4** donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2 theta), para una perovskita sintetizada según las condiciones indicadas para este ejemplo, pero en este caso el Al se ha extraído utilizando una disolución de ácido cítrico 1,0 mol/litro. Las condiciones utilizadas son: relación ácido cítrico/(La³⁺ + Al³⁺) = 3,0, modificándose la temperatura de calcinación entre 650 y 1050 °C. Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAlO₃ en polvo, según la carta 96-220-6577 de la base de datos de PDF y la muestra únicamente secada a 200 °C (LAC-200).

Y de la misma forma que cuando se utilizaba HCl 2,0 mol/litro como ácido de extracción, la perovskita LAC1.0-1050 es tratada con HNO₃ concentrado y vuelta a calcinar a 1050 °C. El difractograma de rayos X de esta muestra, así como la isoterma de adsorción-desorción a -196 °C se incluyen en la **Figura 5**. Este tratamiento adicional permite incrementar la superficie específica de 1 a 50 m²/g.

Ejemplo 2. Obtención de perovskitas de La y Al, método de gelificación

En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno basculante y de un tamaño de partícula inferior a 1 mm para la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

En un primer ensayo dentro de este procedimiento de gelificación las perovskitas de La y Al se prepararon a partir de las disoluciones acuosas de Al³⁺ (15 mmol) obtenida mediante extracción con HCl 2,0 mol/litro y ácido trimésico (10 mmol) disueltos en 75 cm³ de etanol. Sobre esta disolución se añaden gota a gota y bajo agitación de 950 r.p.m. 25 cm³ de una disolución de LaCl₃·9H₂O (grado análisis, 99,9%, Sigma) (6 mmol). El tiempo de contacto fue de 1 h y presión atmosférica. Transcurrido este tiempo la disolución resultante se introduce en un reactor autoclave para realizar un tratamiento hidrotermal a 120 °C durante un determinado periodo de tiempo. La calcinación se llevó a cabo durante un periodo de 0,5 a 12 h, siendo preferible 5 h, a temperaturas comprendidas entre 750 y 1050 °C.

La superficie específica de los sólidos obtenidos se determinó mediante adsorción de N₂ (Air Liquide, 99,999%) a -196 °C en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2020 Plus de la casa comercial Micromeritics). Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizada en el experimento fue de 0,2 g. Las superficies obtenidas para los sólidos sintetizados con un tratamiento hidrotermal a 120 °C y 24 h de duración, y calcinados a varias temperaturas se sumarian en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Superficie específica de las perovskitas sintetizadas mediante el método de gelificación y un tratamiento hidrotermal a 120 °C (12 y 24 h), donde se modifica la temperatura de calcinación. La relación (ácido trimésico)/(La³⁺ + Al³⁺) fue en todos los casos igual a 3,0. Se incluyen muestras obtenidas con Al³⁺ extraído con HCl 2,0 mol/litro (LAHM) y con ácido cítrico 1,0 mol/litro (LACM).

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Muestra	S _{BET} (m ² /g)
LAHM(24h)-750	17	LACM(12h)-750	8

LAHM(24h)-850	8	LACM(12h)-850	7
LAHM(24h)-950	5	LACM(12h)-950	2
		LACM(24h)-750	5
		LACM(24h)-850	4
		LACM(24h)-950	4

Estos materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Un ejemplo representativo se presenta en la **Figura 6**, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2 theta), para una perovskita sintetizada según las condiciones indicadas para este ejemplo, siendo la relación ácido cítrico/(La³⁺ + Al³⁺) = 3,0 y modificándose la temperatura de calcinación entre 750 y 1050 °C. Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAlO₃ en polvo, según la carta 96-220-6577 de la base de datos de PDF (*"poder diffraction file"*). Carta de difracción en polvo y la perovskita secada a 200 °C (LAHM(12h)(3,0)-D).

Los resultados de difracción de rayos X incluidos en la **Figura 6** confirman la obtención de perovskita de La a una temperatura de 750 °C siendo el Al utilizado el extraído mediante el uso de HCl. Se detecta también la presencia de La₂O₃ en pequeñas cantidades. A medida que aumenta la temperatura las señales de este óxido se reducen y a 1050 °C sólo se observan las líneas de difracción asignables a la perovskita LaAlO₃.

Otro ejemplo representativo se presenta en la **Figura 7**, donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2 theta). Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAlO₃ en polvo. En este caso se mantiene constante la temperatura de calcinación de 750 °C y se modifica la relación ácido trimésico/(La³⁺ + Al³⁺) entre 0,7 y 3,0. Se incluye también el difractograma correspondiente a la perovskita sintetizada con una relación ácido trimésico/(La³⁺ + Al³⁺) = 0,7, pero el Al utilizado procede de una sal comercial (Al(NO₃)₃·9H₂O) (MOX-C(0,7)).

Adicionalmente se incluye en la **Figura 8** tanto el difractograma de rayos X como la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la perovskita sintetizada con una relación ácido trimésico/(La³⁺ + Al³⁺)=3,0 y calcinada a 950 °C durante 5 h. Estos resultados se comparan con los obtenidos para la misma muestra tratada posteriormente con HNO₃ concentrado (15,45 mol/litro) y calcinada de nuevo a 950 °C. La estructura cristalina permanece identificándose como perovskita, pero el área superficial ha aumentado considerablemente, de 2 a 12 m²/g, lo cual es un logro muy importante para esta invención

que permite desarrollar este tipo de materiales con una superficie específica elevada y puede hacer que sean catalizadores o soporte de catalizadores con interesantes aplicaciones.

- 5 En la misma línea de lo expuesto anteriormente, en la **Figura 9** donde se representan los datos de intensidad, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción (2θ), para una perovskita sintetizada según las condiciones indicadas para este ejemplo, pero en este caso el Al se ha extraído utilizando una disolución de ácido cítrico 1,0 mol/litro. Las condiciones utilizadas son: relación ácido trimésico/ $(\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}) = 3,0$, modificándose la
- 10 temperatura de calcinación entre 750 y 950 °C. Se incluye también, a título comparativo, el patrón de difracción del LaAlO_3 en polvo, según la carta 96-220-6577 de la base de datos de PDF y la muestra únicamente secada a 200 °C (LACM(12h)-D).

- Y de la misma forma que cuando se utilizaba HCl 2 mol/litro como ácido de extracción, la
- 15 perovskita LACM(24h)-950 es tratada con HNO_3 concentrado y vuelta a calcinar a 950 °C. El difractograma de rayos X de esta muestra, así como la isoterma de adsorción-desorción a -196 °C se incluyen en la **Figura 10**. Este tratamiento adicional permite incrementar la superficie específica de 4 a 13 m²/g.

20 **Ejemplo 3.- Evaluación del comportamiento catalítico en el reformado seco de CH_4 .**

- En el presente Ejemplo, se procedió a evaluar la capacidad de obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de CH_4 de las perovskitas de Ni sintetizadas. El método de preparación seguido es el que se describe en el **Ejemplo 1** para la obtención de perovskitas de La y Al partiendo de una disolución de aluminio obtenida por extracción con ácido
- 25 clorhídrico y sintetizada con una relación ácido cítrico/ $(\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+})=3,0$ y calcinada a 950 °C durante 5 h. Este sólido se trató posteriormente con HNO_3 concentrado (15,95 mol/litro y se volvió a calcinar a 950 °C. La perovskita así obtenida se utilizó como soporte catalítico donde se incorporó Ni^{2+} a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (grado análisis, >98,5%, Aldrich).

- 30 Los experimentos de reformado se llevaron a cabo en un sistema de reacción automatizado y controlado Microactivity-reference PID Eng & Tech, conectado en línea a un cromatógrafo de gases Agilent 6890 que permite hacer el análisis cuantitativo de los gases involucrados en la reacción. La reactividad de los catalizadores fue evaluada a presión atmosférica y a una temperatura de 700 °C. La corriente de alimentación empleada fue una relación molar
- 35 $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He} = 10:10:80$ con un caudal total de la mezcla de 50 ml/min y una velocidad espacial (GHSV, Gas Hourly Space Velocity), referida al volumen total del lecho catalítico,

de $120.000 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Para comprobar la estabilidad de los catalizadores bajo las condiciones de reacción, el proceso (el tiempo mantenido en la corriente o TOS, del inglés time on stream) se alargó durante 20 h.

- 5 Como puede verse en los resultados incluidos en la **Figura 11**, los catalizadores sintetizados a partir del aluminio extraído (Ni/LAHP(3,0)-950-H y Ni/LAHM(24h)(3,0)-950-H) presentan una alta estabilidad, la conversión de los reactivos y producción de productos no decae de manera importante con el tiempo, que es comparable a la que se obtiene si se emplea aluminio procedente de sales comerciales (Ni/Comercial-LaAlO₃-950). Por tanto,
- 10 este catalizador obtenido a partir de aluminio procedente de un residuo industrial podría competir en cuanto a la operatividad con el que se obtiene a partir de reactivos comerciales.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de perovskitas con propiedades texturales mejoradas de fórmula general

5



donde

A es un catión de un metal seleccionado del grupo de los metales alcalinos, alcalinos térreos u otros cationes grandes, preferiblemente seleccionado de entre K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} y Y^{3+} ,

10

B es el catión Al^{3+}

a partir de escorias de aluminio procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, que comprende las etapas de:

15

a) obtener una disolución que contiene Al^{3+} a partir de la escoria salina por medio de las subetapas de:

- i) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida,
- ii) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina,
- iii) separar la escoria salina de la fase acuosa que contiene Al^{3+} en disolución,

20

b) obtener un precursor de perovskita en un líquido mediante un procedimiento en el que se mezcla la disolución acuosa que contiene Al^{3+} obtenida en la etapa a), gota a gota, con otra disolución que contiene el catión metálico A, y extraer el sólido obtenido,

25

c) someter el precursor sólido obtenido en la etapa b) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C.

30

2. El método según la reivindicación 1, en el que en la etapa b) de obtención del precursor de perovskita el catión metálico A es La^{3+} .

3. El método según la reivindicación 2, en el que la etapa b) de obtención del precursor de perovskita se lleva a cabo mediante un procedimiento que se selecciona del grupo de:

35

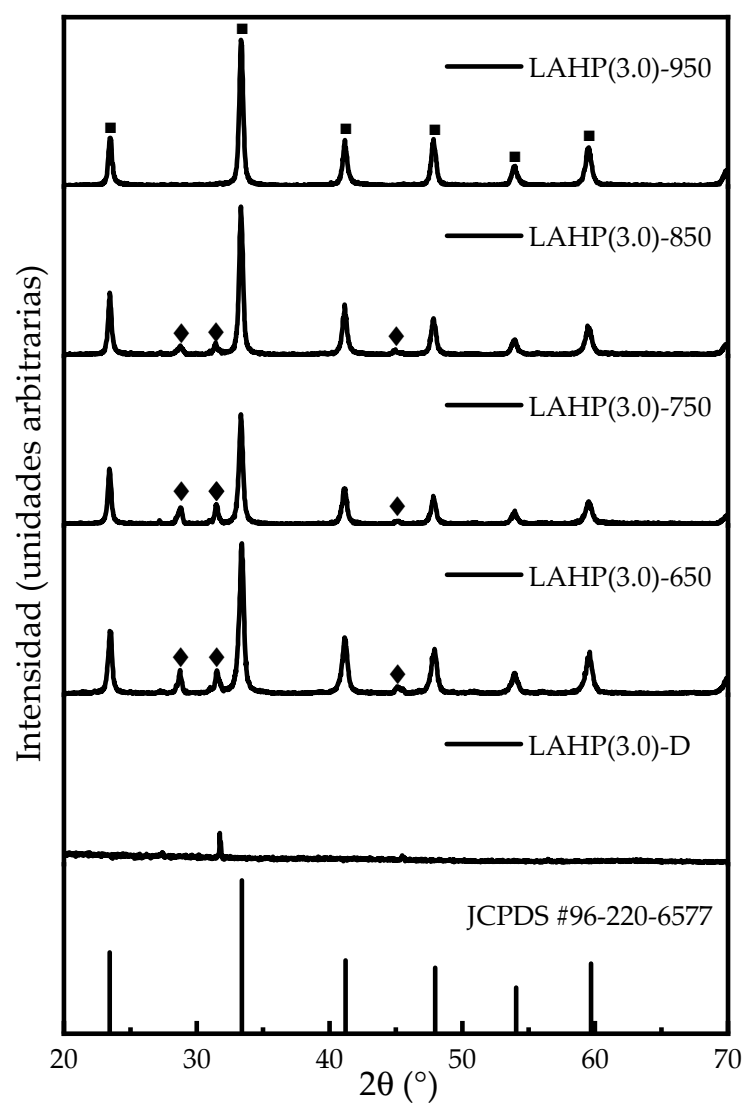
- i) un procedimiento de precipitación, que comprende las subetapas de:

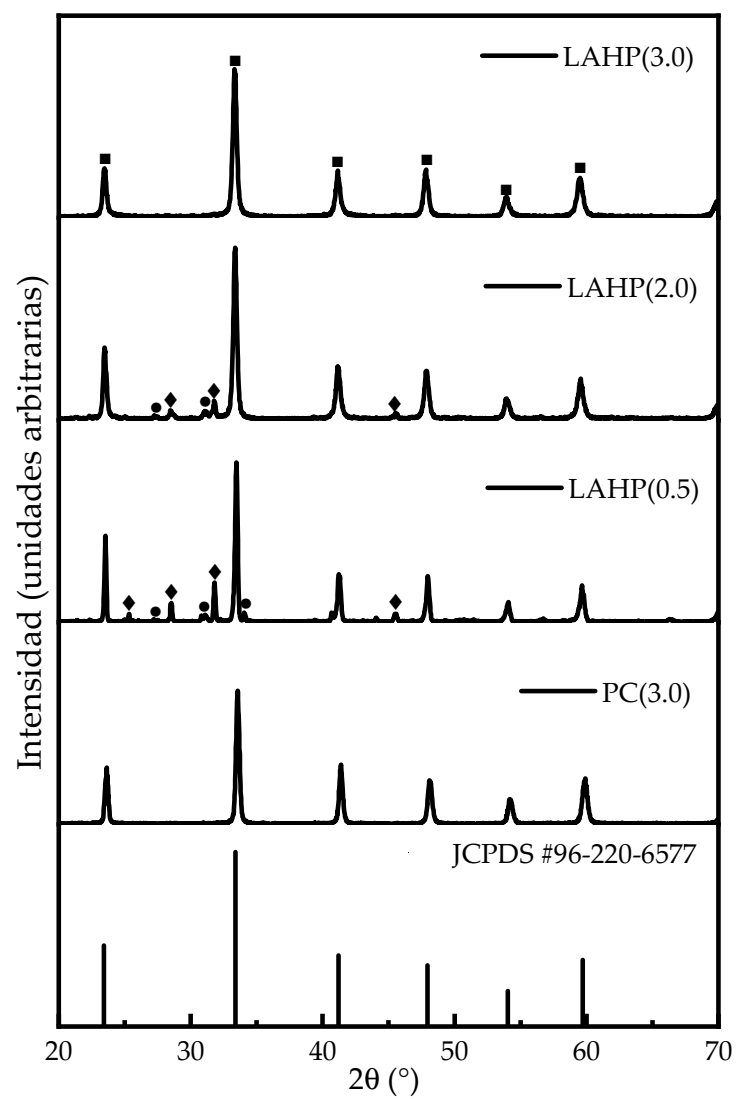
- a. mezclar la disolución que contiene Al^{3+} con ácido cítrico como agente precipitante y añadir sobre esta disolución, gota a gota, y en caliente la disolución que contiene La^{3+} ,
- 5 b. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. como mínimo hasta que se termine de añadir la disolución que contiene La^{3+} y hasta un máximo de 16 h, con agitación,
- c. opcionalmente, separar el sólido formado en la subetapa b. del sobrenadante; y,
- 10 d. opcionalmente, someter el sólido obtenido en b. o en c. a un tratamiento de secado; y,
- e. opcionalmente, las disoluciones que contienen Al^{3+} y La^{3+} se pueden añadir por separado, y gota a gota, a una disolución que contiene el agente precipitante; y,
- 15 f. opcionalmente, la disolución que contiene La^{3+} puede contener el agente precipitante y añadirse, gota a gota, a la disolución que contiene Al^{3+} ; o
- ii) un procedimiento de gelificación, que comprende las subetapas de:
- a. mezclar la disolución que contiene Al^{3+} con ácido trimésico (ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico) como agente precipitante y añadir sobre esta
- 20 disolución, gota a gota, y en caliente la disolución que contiene La^{3+} ,
- b. dejar reaccionar la mezcla obtenida en la subetapa a. como mínimo hasta que se termine de añadir la disolución que contiene Al^{3+} y hasta un máximo de 16 h,
- c. tratamiento hidrotermal que consiste en introducir la disolución resultante
- 25 de b. en un reactor de teflón cerrado y tratarla a una temperatura de 120 °C durante un tiempo máximo de 48 h,
- d. opcionalmente, separar el sólido formado en la subetapa c. del sobrenadante; y,
- e. opcionalmente, someter el sólido obtenido en c. o en d. a un tratamiento
- 30 de secado; y,
- f. opcionalmente, las disoluciones que contienen Al^{3+} y La^{3+} se pueden añadir por separado, y gota a gota, a una disolución que contiene el agente precipitante; y,
- g. opcionalmente, la disolución que contiene La^{3+} puede contener ya el
- 35 agente precipitante y añadirse, gota a gota, a la disolución que contiene Al^{3+} ;

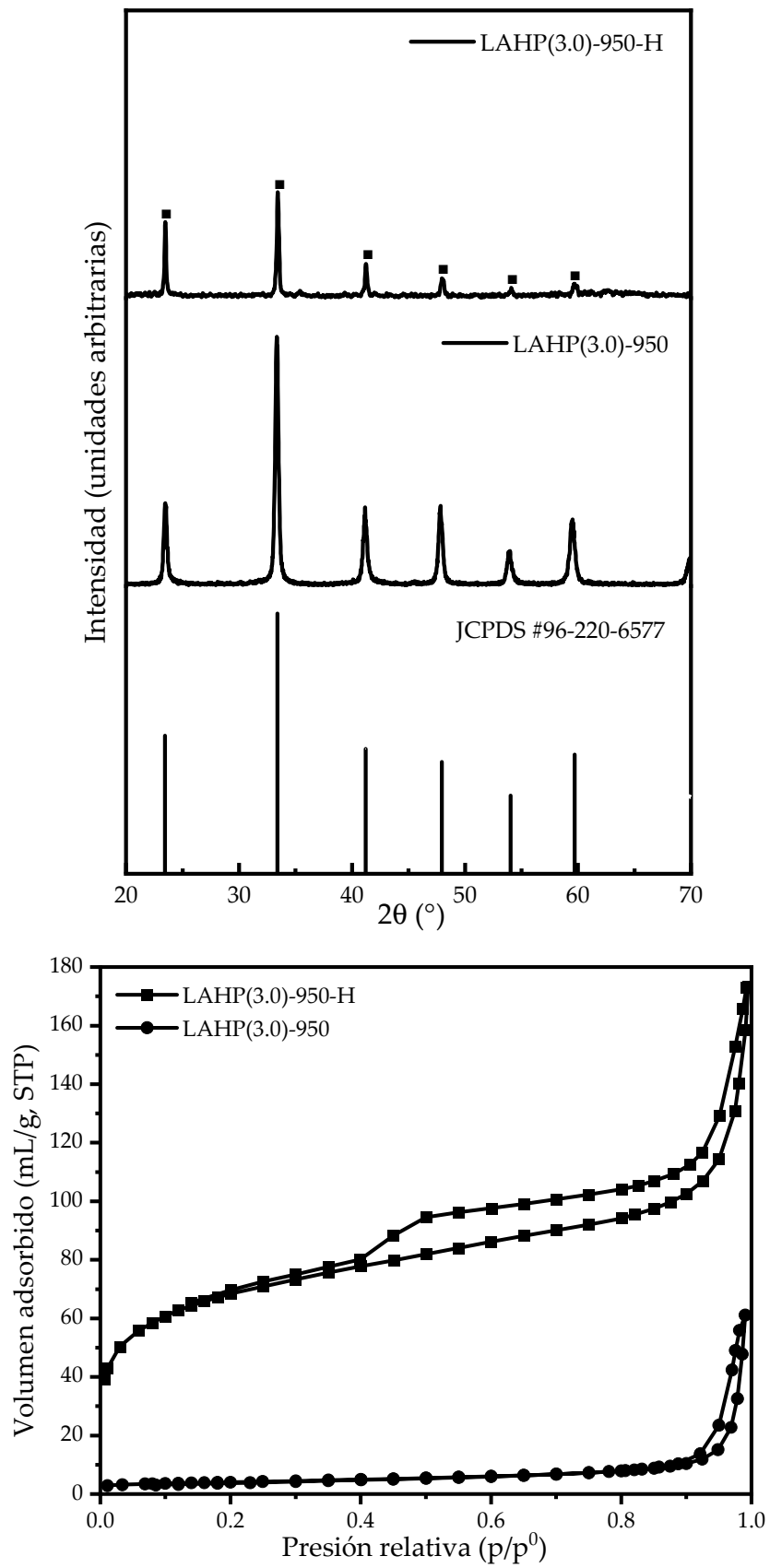
y en el que el precursor obtenido mediante i) o ii) se somete en la etapa c) a un tratamiento térmico de calcinación a una temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C durante un tiempo de 0,5 a 24 h.

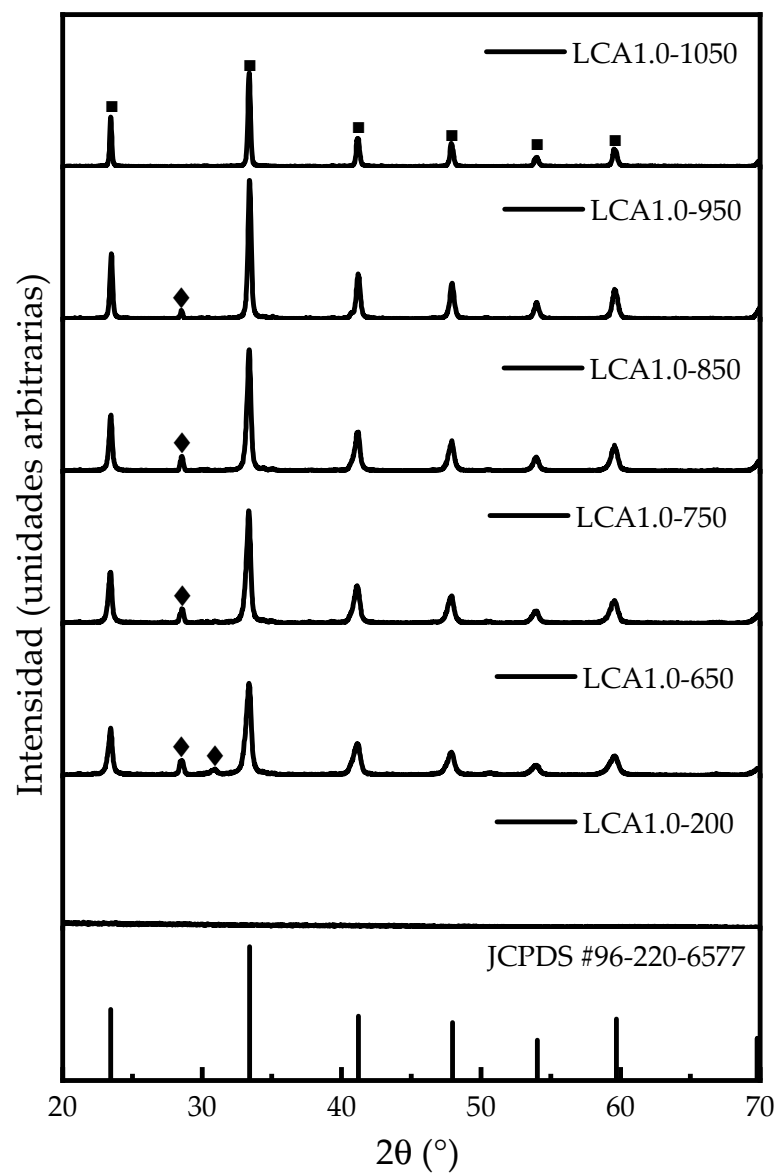
- 5 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la disolución acuosa ácida empleada en la etapa a) de extracción del Al^{3+} comprende ácido clorhídrico o ácido cítrico, preferiblemente con una concentración comprendida entre 0,1 y 2 mol/litro.
- 10 5. El método según la reivindicación 3, en el que la separación del sólido del sobrenadante en la etapa c. del procedimiento i) se realiza evaporando los disolventes a una temperatura entre 80 y 120 °C.
- 15 6. El método según la reivindicación 3, en el que el secado de la etapa d. del procedimiento i) se realiza a una temperatura entre 180 y 220 °C durante un tiempo comprendido entre 4 y 24 h.
- 20 7. El método según la reivindicación 3, en el que en la etapa a. del procedimiento i) la relación molar ácido cítrico/ $(\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ está comprendida entre 0,5 y 3,0 y la temperatura de calcinación entre 650 y 1050 °C durante 5 h.
8. El método según la reivindicación 6, en el que se somete el sólido obtenido a un tratamiento con ácido nítrico y se vuelve a calcinar a 1050 °C durante 5 h.
- 25 9. El método según la reivindicación 3, en el que en la etapa c. del procedimiento ii) el tiempo del tratamiento hidrotermal a 120 °C está comprendido entre 12 y 24 h, y la temperatura de calcinación del sólido está comprendida entre 750 a 950 °C.
- 30 10. El método según la reivindicación 3, en el que la etapa a. del procedimiento ii) la relación molar ácido trimésico/ $(\text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ está comprendida entre 0,7 y 3,0.
11. El método según la reivindicación 9, en el que se somete el sólido obtenido a un tratamiento con ácido nítrico y se vuelve a calcinar a 950 °C durante 5 h.
- 35 12. Una perovskita obtenida según el método de la reivindicación 7, caracterizada por presentar una superficie específica comprendida entre 1 a 14 m²/g.

13. Una perovskita obtenida según el método de la reivindicación 8, caracterizada por presentar una superficie específica entre 50 a 244 m²/g.
- 5 14. Una perovskita obtenida según el método de la reivindicación 9, caracterizada por presentar una superficie específica comprendida entre 4 y 17 m²/g.
15. Una perovskita obtenida según el método de la reivindicación 11, caracterizada por presentar una superficie específica entre 13 a 18 m²/g.
- 10 16. Un soporte catalítico que comprende cualquiera de las perovskitas según las reivindicaciones 12, 13, 14 o 15 o combinaciones de las mismas.
- 15 17. El soporte catalítico según la reivindicación 16, caracterizado por que se introduce el catión Ni²⁺ mediante impregnación húmeda y posteriormente se somete a calcinación a 950 °C.
- 20 18. Uso del soporte catalítico según la reivindicación 16 en reacciones de formación de gas de síntesis (producción de H₂ y CO) a partir del reformado de CH₄ y/u otros hidrocarburos en presencia de CO₂ o en reacciones de combustión y oxidación parcial de CH₄ o en reacciones descomposición de N₂O.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig. 4**

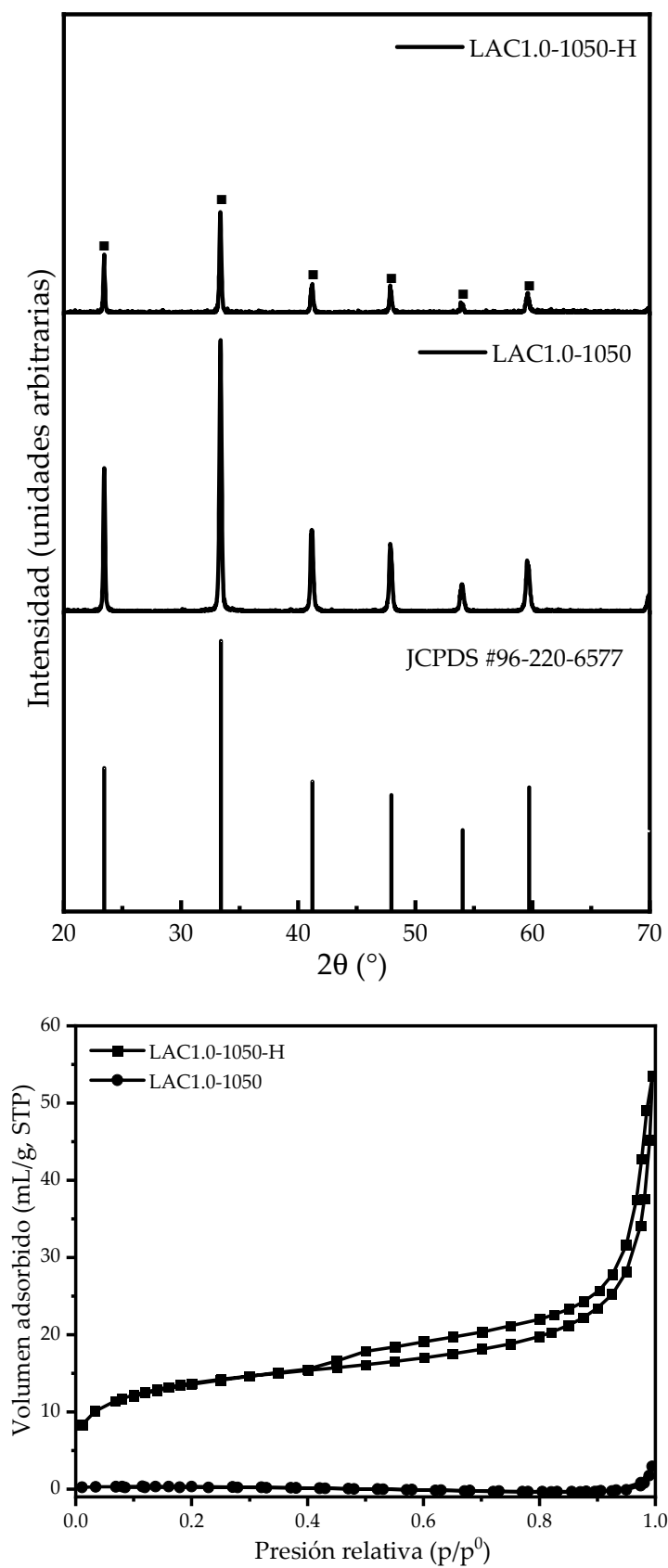
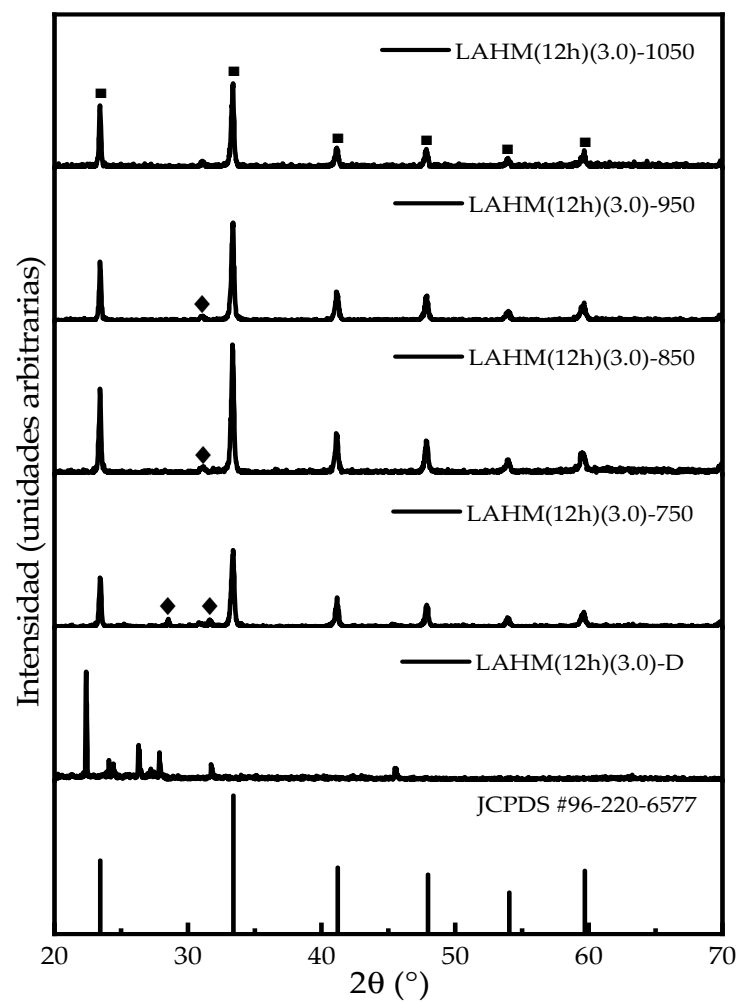
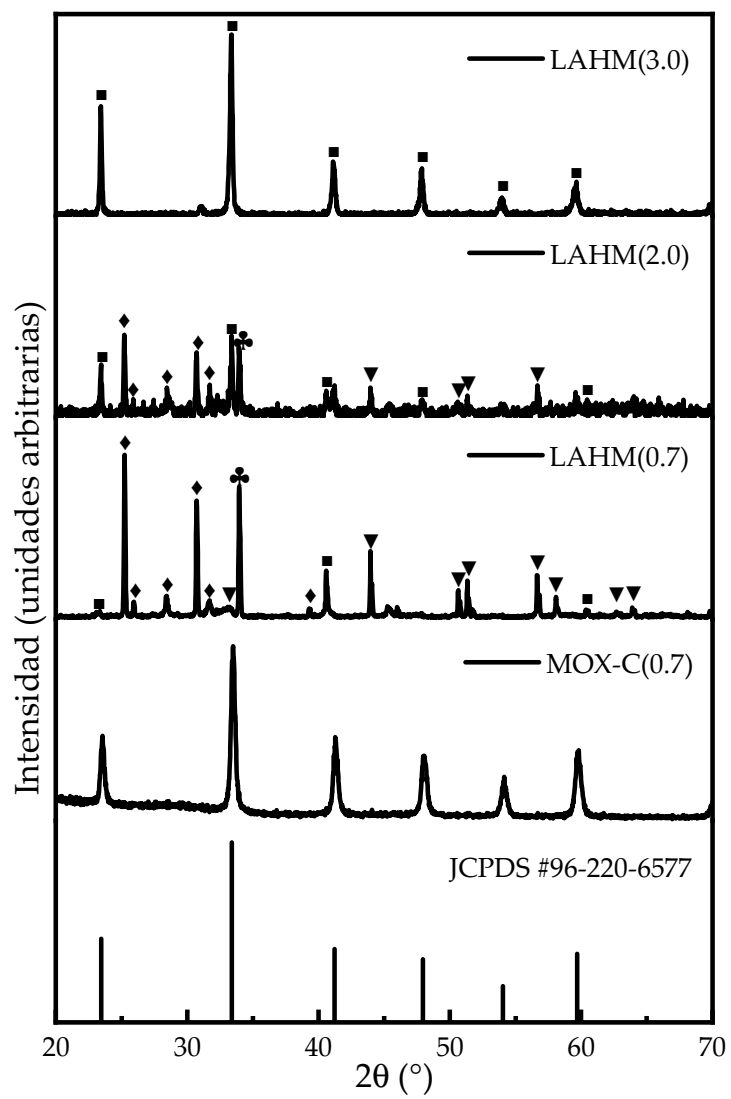


Fig. 5

**Fig. 6**

**Fig. 7**

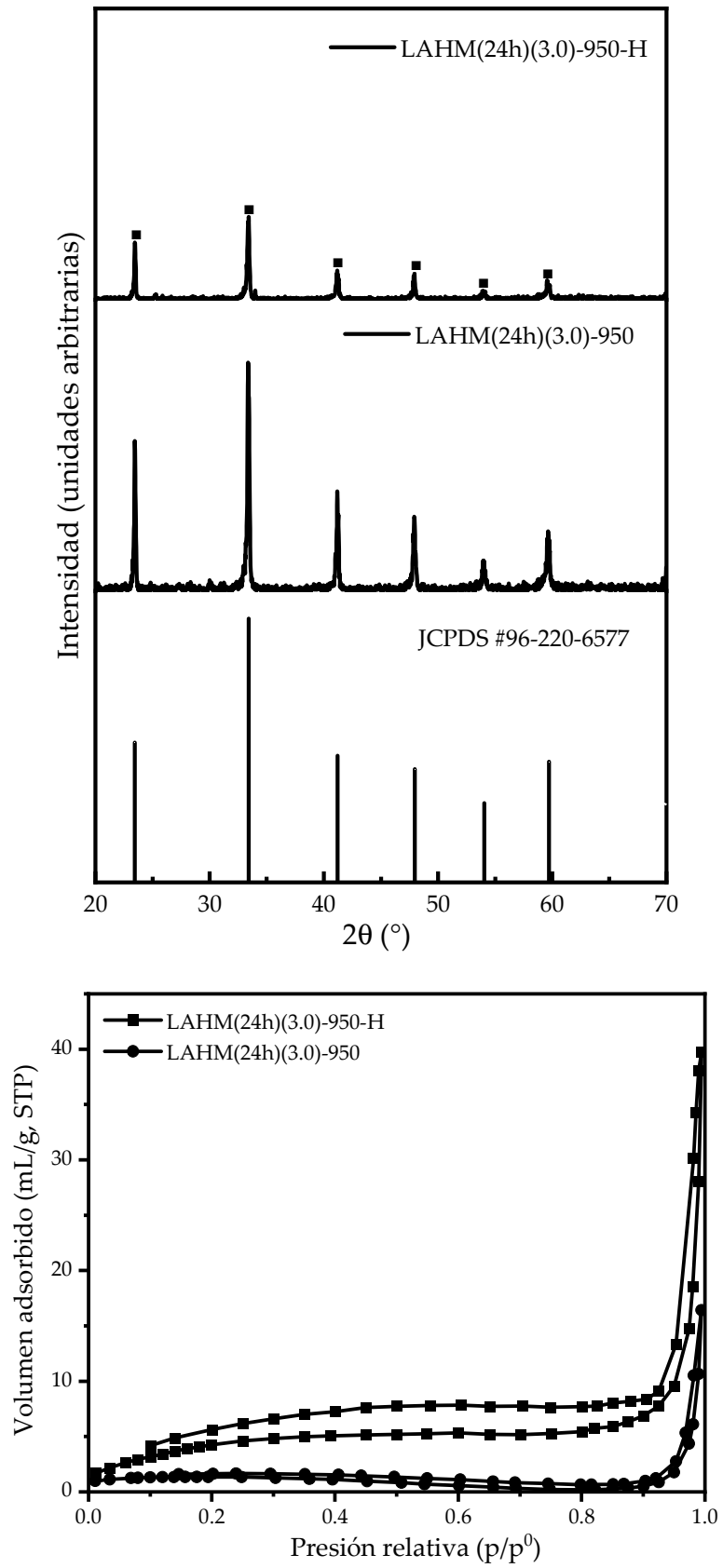
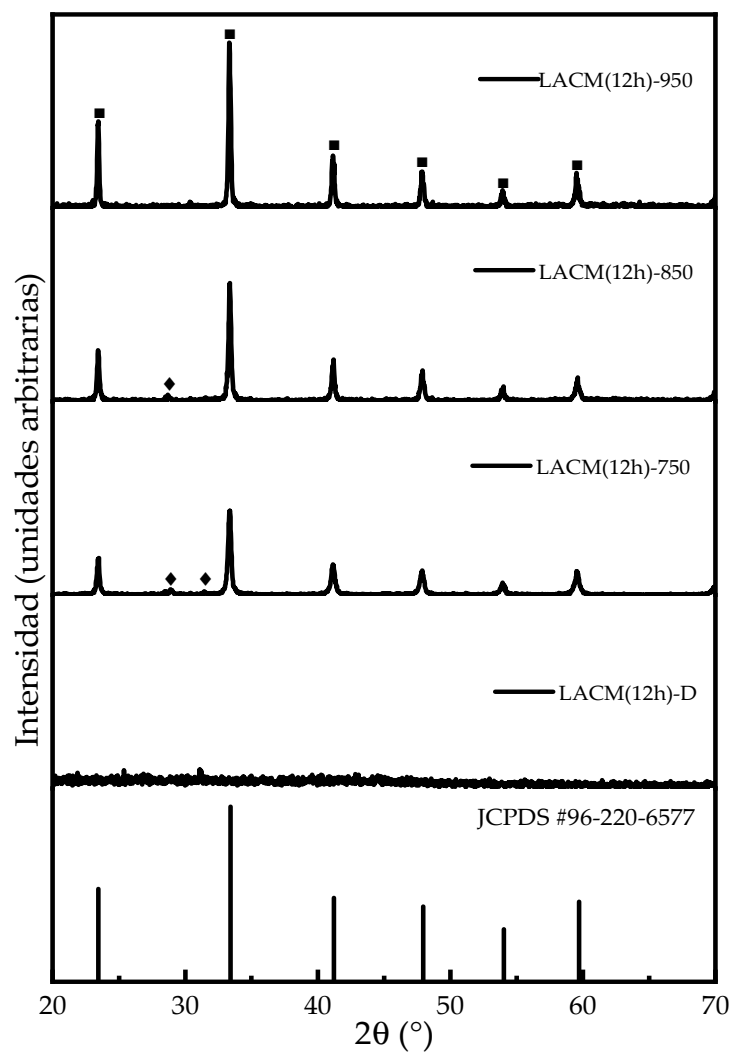


Fig. 8

**Fig. 9**

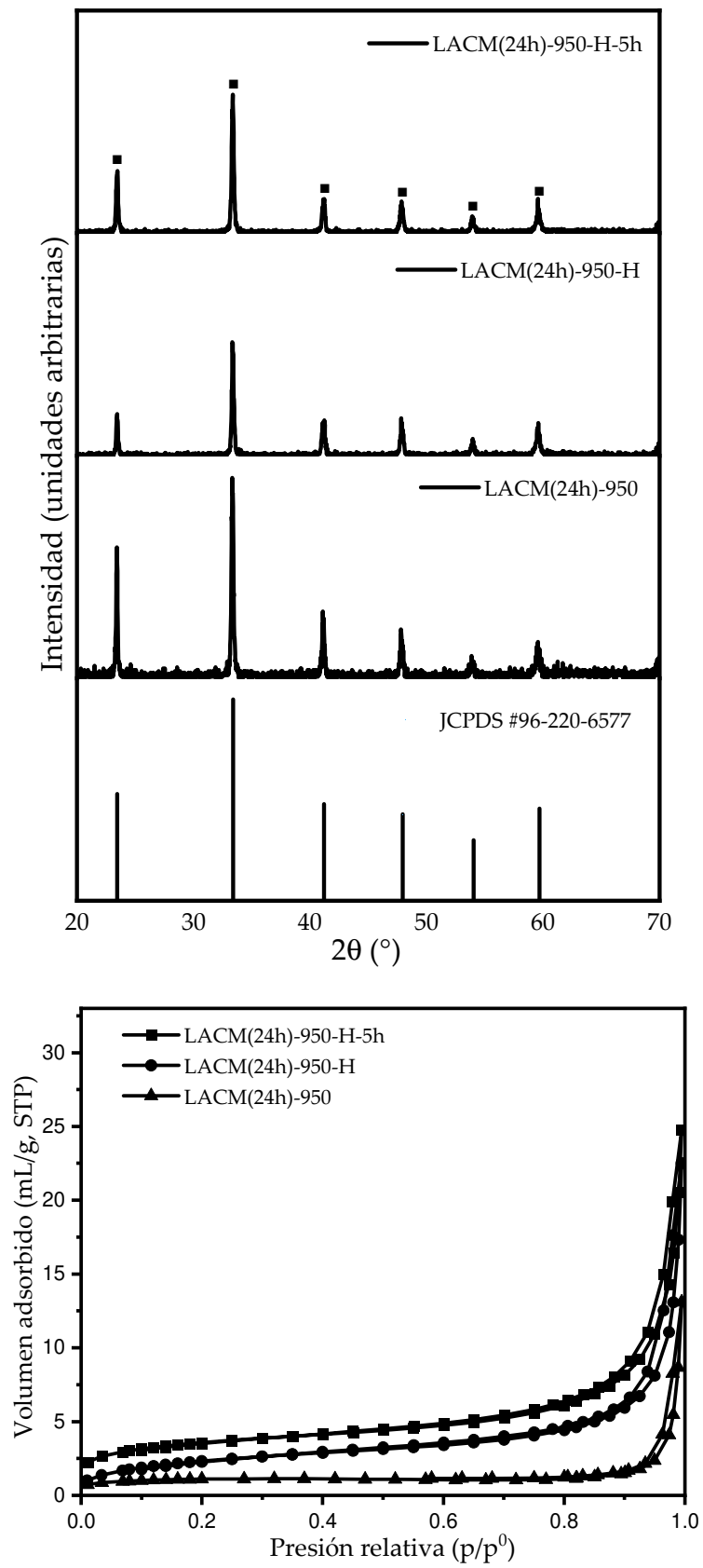


Fig. 10

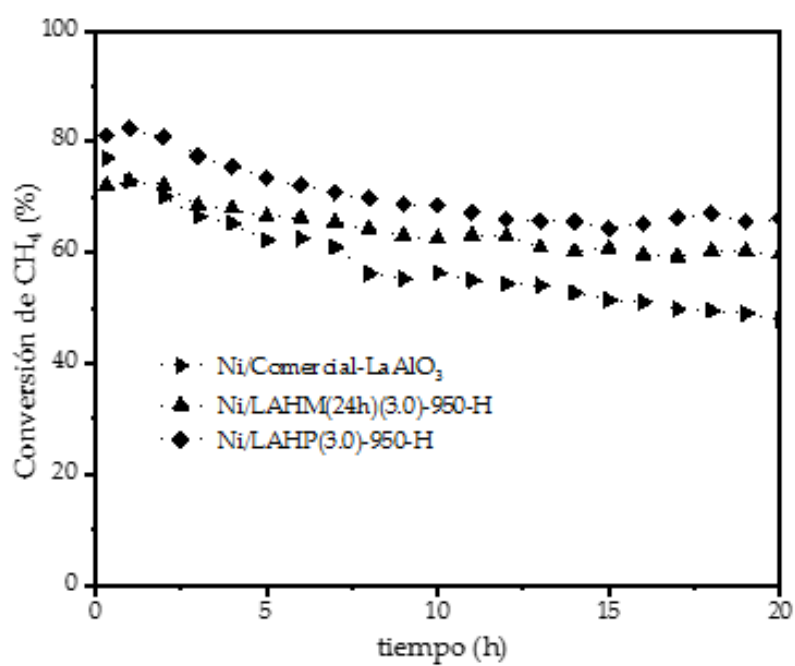
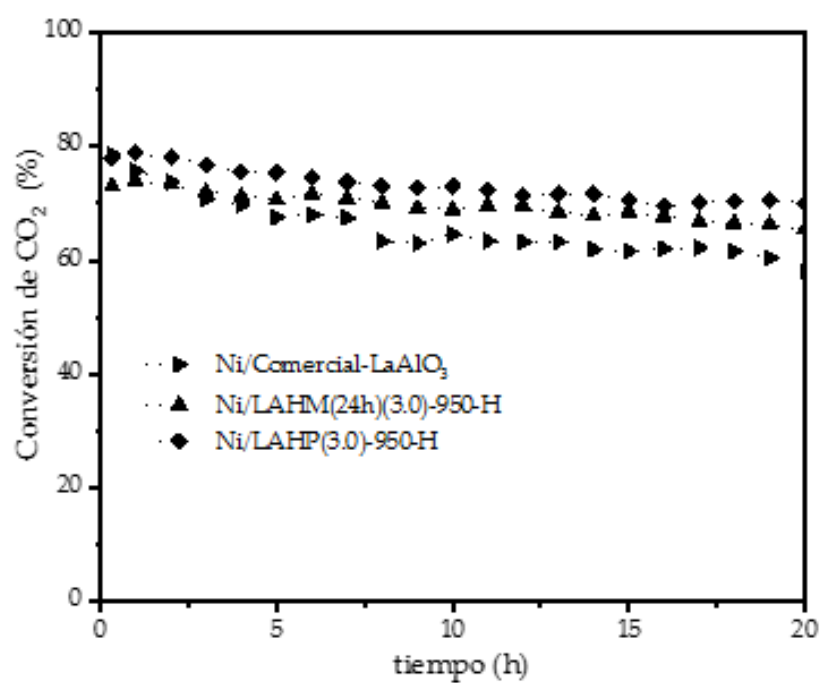


Fig. 11

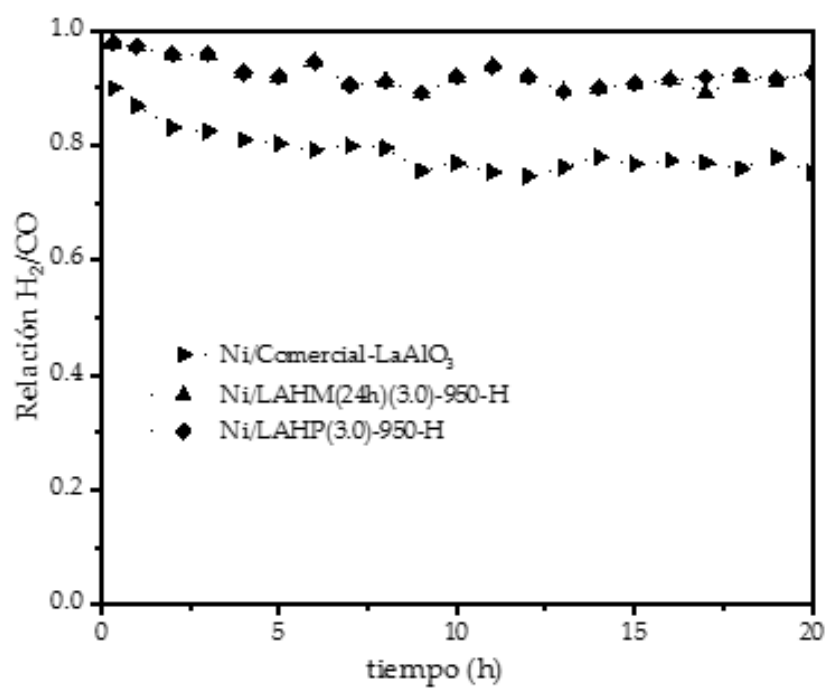


Fig. 11 cont.



- ②① N.º solicitud: 202330640
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.07.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: **C30B29/24** (2006.01)
B01J37/03 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2803955 A1 (UNIV NAVARRA PUBLICA) 01/02/2021; resumen; páginas 17 - 20; ejemplo 3.	1-8
X	TORREZ-HERRERA, J.J., et al., Bimetallic (Pt-Ni) La-hexaaluminate catalysts obtained from aluminum saline slags for the dry reforming of methane, Chemical Engineering Journal, 30/11/2021, Vol. 433, páginas 133191, ISSN 1873-3212 (print), <DOI: doi:10.1016/j.cej.2021.133191>; resumen; apartado: "Experimental".	1-8
X	LEE, G., et al., Effects of the preparation method on the crystallinity and catalytic activity of LaAlO ₃ perovskites for oxidative coupling of methane, Applied Surface Science, 31/01/2018, Vol. 429, páginas 55 - 61, ISSN 0169-4332 (print), <DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.092>; resumen; apartado: "Experimental", tablas y figs.	12-18
X	BAI, X., et al., A highly active Ni catalyst supported on Mg-substituted LaAlO ₃ for carbon dioxide reforming of methane, Catalysis Today, 27/12/2019, Vol. 368, páginas 78 - 85, ISSN 0920-5861, <DOI: doi:10.1016/j.cattod.2019.12.033>; resumen; apartados: "Experimental" y "Results and Discussion".	12, 14, 17, 18
A	MUÑOZ, H.J., et al., Progress and Recent Strategies in the Synthesis and Catalytic Applications of Perovskites Based on Lanthanum and Aluminum, Materials, 04/05/2022, Vol. 15, Páginas 3288, <DOI: doi.org/10.3390/ma15093288>; resumen, apartado: "Hydrothermal/Solvothermal Synthesis".	1-18

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
08.04.2024

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

C30B, 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, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, NPL, XPESP, XPI3E, XPIEE