

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 244**

21 Número de solicitud: 201200794

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

31.07.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.02.2014

Fecha de la concesión:

28.05.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.06.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-Vicerrectorado de I+D+i C/ Benito Pérez
Galdós, s/n
11002 Cádiz (Cádiz) ES**

72 Inventor/es:

**YESTE SIGÜENZA, María Del Pilar;
CALVINO GÁMEZ, José Juan;
PÉREZ OMIL, José Antonio;
HERNÁNDEZ GARRIDO, Juan Carlos;
BLANCO MONTILLA, Ginesa y
ARIAS DUQUE, Diana Carolina**

54 Título: **Catalizadores nanoestructurados de superficie controlada sin metal noble, de bajo contenido en lantánidos y con elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura**

57 Resumen:

Catalizadores nanoestructurados de superficie controlada sin metal noble, de bajo contenido en lantánidos y con elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura. La invención consiste en catalizadores cuya estructura se compone de óxidos nanoestructurados dispuestos en capas, cuya superficie está constituida por un óxido mixto de cerio y zirconio con una estructura tipo pirocloro (fase k) capaz de activar a la molécula de hidrógeno a baja temperatura, y el núcleo por un óxido de zirconio o bien un óxido de zirconio estabilizado con un dopante. La invención se enmarca dentro de procesos catalíticos en los que es importante que el catalizador tenga una buena capacidad de almacenamiento de oxígeno, como por ejemplo, la depuración de los gases de escape en motores de combustión. Igualmente son de aplicación en cualquier otra aplicación en las que estén involucradas reacciones en las que se requiera la activación de moléculas de hidrógeno.

ES 2 445 244 B2

DESCRIPCIÓN

CATALIZADORES NANOSTRUCTURADOS DE SUPERFICIE CONTROLADA SIN METAL NOBLE, DE BAJO CONTENIDO EN LANTÁNIDOS Y CON ELEVADA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE OXÍGENO A BAJA TEMPERATURA.

5

SECTOR DE LA ACTIVIDAD INDUSTRIAL EN EL QUE SE PUEDE APLICAR

- 10 La presente invención describe un catalizador con la peculiaridad de que a pesar de no tener metales nobles y de tener un bajo contenido en lantánido, presenta muy buenas propiedades de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura. La invención se enmarca dentro de procesos catalíticos en los que es importante que el catalizador tenga una buena capacidad de almacenamiento de oxígeno, como por ejemplo, la
- 15 depuración de los gases de escape en motores de combustión. Igualmente son de aplicación en cualquier otra aplicación en las que estén involucradas reacciones en las que se requiera la activación de moléculas de hidrógeno.

20 ESTADO DE LA TÉCNICA

- El óxido de cerio se usa desde los años 70 como componente de los catalizadores de tres vías usados en automoción. Uno de los principales motivos de su uso es su buena capacidad de almacenamiento de oxígeno, término que se denomina OSC (Oxygen
- 25 Storage Capacity). Esta OSC se debe fundamentalmente a su ciclo redox entre estados de oxidación tri y tetravalente pudiendo formar óxidos con composición intermedia entre Ce_2O_3 y CeO_2 .

- En la década de los 90 el óxido de cerio se sustituyó por óxidos mixtos de cerio y
- 30 zirconio. La razón fundamental radica en el mejor comportamiento textural de los óxidos de Ce/Zr frente al óxido de cerio, a la vez que facilita la efectividad de intercambio de oxígeno con el medio. Esta OSC es clave de cara a su aplicación como componente de catalizadores comerciales.

Debido a la importancia que tiene la OSC en los óxidos mixtos de cerio y zirconio, existen gran cantidad de artículos y algunas patentes que la estudian. Por ejemplo, en el documento EP0971855A1 se estudia la OSC de óxidos de Ce/Zr en función del método de preparación. El artículo de Duprez et al. "Oxygen Storage and Mobility on Model Three-Way Catalysts", Topics in Catalysis n°16-17 (2001) p.49 es una
 5 revisión bibliográfica acerca de las diferentes formas que hay de medir la OSC. Además, se analiza la importancia que tiene la OSC en los catalizadores de tres vías (Three way catalysts –TWC).

- 10 Además, la OSC del catalizador se aumenta depositando sobre el óxido de cerio y zirconio metales nobles, tales como el rodio, el oro, el platino o el paladio, aunque lógicamente se incrementa en gran medida los costos del catalizador. (Nishiguchi Hiroyasu "Temporal Análisis of Products (TAP) Study on Oxygen Storage Properties over Pt-Rh/CeO₂ catalyst", Research on Chemical Intermediates n°29
 15 (2003) p.755).

Una peculiaridad que tienen los óxidos mixtos de cerio y zirconio es que la OSC se ve modificada después de que al óxido se le apliquen determinados tratamientos químico-térmicos. Cuando se les aplica un tratamiento de reducción a elevada
 20 temperatura y posterior reoxidación a una temperatura moderada, generan una muestra más fácilmente reducible que la de partida. Además, este tratamiento es reversible cuando los tratamientos de reoxidación se realizan a alta temperatura. Debido a que estos tratamientos químico-térmicos permiten controlar las propiedades químicas de los óxidos de cerio y zirconio, y con ello generar óxidos con una mayor
 25 OSC, el origen de estos tratamientos han sido ampliamente estudiados en la bibliografía. Algunos ejemplos son: J. Kaspar "A Comparative Study of Oxygen Storage Capacity over Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Mixed Oxides Investigated by Temperature-Programmed Reduction and Dynamic OSC Measurements" n°72 (1-2) p.45.

30

- Además, la capacidad de almacenamiento varía en función del porcentaje de Zr, X, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$. Según los artículos A. Trovarelli “Some recent developments in the characterization of ceria-based catalyst” Journal of Alloys and Compounds n°323-324 (2001) p.3, y la patente EP0778071A1, y P. Fornasiero “Rh-Loaded CeO_2 - ZrO_2 Solid Solutions as Higly Efficient Oxygen Storage Exchangers: Dependence of the Reduction Behaviour and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties” n°151 (2003) p.168, la composición optima es en torno a un 50% molar de Ce y de Zr.
- 10 Actualmente ha habido un aumento significativo en el precio de las tierras raras debido a que actualmente hay muy pocos países exportadores. No obstante, a pesar de las restricciones de suministro, los metales de las tierras raras se mantienen como componentes claves de catalizadores. Es por ello que hay una necesidad de preparar catalizadores con buenas propiedades pero con bajo porcentaje en su composición
- 15 con respecto a las tierras raras.

Es por ello que el objeto de la presente invención consiste en preparar óxidos de cerio y zirconio con bajo contenido en cerio pero con buenas propiedades de OSC. Además, con la presente invención se pretende desarrollar catalizadores sin metales

20 nobles, y por tanto menos costosos.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Experimentos de RTP en $H_2(5\%)/Ar$ para los óxidos: $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (a), $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ SRMO (b), $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ SRMO-SRSO-SRMO (c), $(CeO_2)_{15}/(ZrO_2)_{85}$ (d), $(CeO_2)_{15}/(ZrO_2)_{85}$ SRMO (e), $(CeO_2)_{15}/(ZrO_2)_{85}$ SRMO-SRSO-SRMO (f), $(CeO_2)/YSZ$ (g), $(CeO_2)/YSZ$ -SRMO (h), $(CeO_2)/YSZ$ -SRMO-SRSO-SRMO (i), $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ -ciclada (j), 0.5% Rh / $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ -ciclada (k).

30

Figura 2: Imagen HAADF (High Angle Annular Dark Field) para el óxido $(CeO_2)/(ZrO_2)$ -SRMO.

Figura 3: Imagen HREM (High Resolution Electron Microscopy) correspondiente al óxido $(\text{CeO}_2)/(\text{ZrO}_2)$ -SRMO. Se ha insertado los DDP (Digital Diffraction Pattern) de la correspondiente imagen.

5

Figura 4: Experimentos de RTP en $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ para los óxidos: $(\text{CeO}_2)/\text{YSZ}$ -SRMO (a) y $(\text{CeO}_2)/\text{YSZ}$ -SRMO-SRMO (b),

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento experimental para tener óxidos nanoestructurados de Ce/Zr y de Ce/Zr/Y con bajo contenido en Ce pero con una elevada OSC a baja temperatura. Son sistemas en capa que se han preparado depositando óxido de cerio sobre óxido de zirconio u sobre óxido de zirconio dopado con itrio. A continuación, a estos óxidos se les aplican ciclos redox consistentes en reducciones a $T \geq 900^\circ\text{C}$ y re-oxidaciones a $T \leq 600^\circ\text{C}$. Los óxidos preparados, a pesar de tener un porcentaje bajo de cerio, presentan valores de OSC a baja temperatura mayores que óxidos mixtos de cerio y zirconio con un porcentaje molar de cerio $\geq 50\%$.

Debido a sus especiales características, los óxidos objeto de la presente invención tienen su principal aplicación como catalizadores de triple vía, permitiendo operar a temperaturas entre los 150 y 500°C , mientras que los catalizadores comerciales trabajan a temperaturas en torno a 500°C . El poder operar a una temperatura menor en este caso supone una ventaja técnica dado que se evita la sinterización del catalizador y se aumenta por tanto su estabilidad.

Igualmente son de aplicación en cualquier otra aplicación en las que estén involucradas reacciones en las que se requiera la activación de moléculas de hidrógeno permitiendo llevar a cabo su activación a baja temperatura y por tanto con un menor coste energético.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la preparación de óxidos de cerio y zirconio que a pesar de tener un bajo contenido en cerio, tienen una elevada OSC a baja temperatura.

5

El aspecto principal de la presente invención consiste en un procedimiento experimental para tener óxidos nanoestructurados de cerio y zirconio con muy buenas propiedades redox. Estos óxidos se han preparado depositando óxido de cerio sobre óxido de zirconio. Se han preparado muestras con diferentes monocapas de CeO_2 sobre ZrO_2 . El número de monocapas ha sido ≤ 5 .

10

El óxido de cerio se ha depositado sobre el óxido de zirconio mediante el método de impregnación a humedad incipiente (US2010124523A1). Como precursor de cerio se ha usado una disolución acuosa de nitrato de cerio, $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ con una concentración $< 2\text{M}$. Después de la impregnación, la muestra se calcina al aire en un horno mufla con el objetivo de descomponer el nitrato de cerio a óxido de cerio. La temperatura de calcinación debe ser $\geq 500^\circ\text{C}$. Además del óxido de zirconio, se ha usado óxido de zirconio dopado con itrio. La fase estable del óxido de zirconio es la fase monoclinica. El motivo de dopar el óxido de zirconio con itrio ha sido para estabilizar la fase tetragonal del óxido de zirconio. De esta forma, el sistema en capas es más efectivo porque se aumenta la coherencia estructural entre el óxido de cerio y el óxido de zirconio. El óxido de zirconio tiene una superficie específica comprendida entre 5 y $80 \text{ m}^2/\text{g}$. El óxido de zirconio dopado con itrio tiene una superficie específica comprendida entre 30 y $90 \text{ m}^2/\text{g}$. La composición molar de itrio resultante es entre 5 y 20%.

15

20

25

Las muestras de CeO_2 sobre ZrO_2 preparadas, $(\text{CeO}_2)_x/(\text{ZrO}_2)_y$, se comparan con óxidos mixtos comerciales de Ce y Zr, $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$. Los óxidos mixtos con los que se comparan tienen una composición molar de cerio (X) igual o mayor que la de los óxidos preparados $((\text{CeO}_2)_x/(\text{ZrO}_2)_y)$. Se han usado muestras comerciales con una concentración molar de cerio del 15% y del 62%.

30

A cada uno de los óxidos preparados se le aplica tratamientos químico-térmicos con el fin de mejorar la OSC a baja temperatura. Estos tratamientos consisten en reducción a alta temperatura (SR) seguidos de una reoxidación a temperatura suave (MO). La temperatura de reducción esta comprendida entre $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$, y la
5 temperatura de re-oxidación esta comprendida entre $425^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$. Además, en algunos casos después de este tratamiento químico-térmico, se ha aplicado un tratamiento de reducción (SR) y oxidación a alta temperatura (SO) seguido de un nuevo tratamiento de reducción a alta temperatura y re-oxidación a temperatura moderada porque estos tratamientos producen muestras más reducibles a baja
10 temperatura que si únicamente se aplica los tratamientos SR-MO (V. Perrichon “Modification of the oxygen storage capacity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides after redox cycling aging” Catalysis Today nº59 (2000) p.373”).

Finalmente, como resultado del procedimiento experimental, en la presente
15 invención se ha obtenido un óxido nanoestructurado en capas (figura 1), constituido por: una capa de un óxido mixto de cerio y zirconio, y un núcleo de óxido de zirconio u o bien de óxido de zirconio dopado con itrio (figura 1).

Las propiedades redox de los óxidos preparados se han estudiado mediante
20 Reducción Térmica Programada (RTP). Las muestras se someten a un programa lineal de calentamiento, al tiempo que circula a través del reactor hidrógeno, y los productos gaseosos se analizan mediante espectrometría de masas. En la figura 1 se muestran las experiencias de RTP de varias de las muestras preparadas en la presente invención, donde se recoge la reducción de los óxidos (salida de agua) en función de
25 la temperatura.

El perfil a corresponde a la reducción de un óxido mixto de cerio y zirconio comercial con una relación molar Ce/Zr 15/85. El perfil b corresponde a este mismo óxido después de aplicarle un tratamiento químico-térmico SRMO. Después del
30 tratamiento químico térmico, y en buen acuerdo con la bibliografía, el óxido se reduce a una temperatura más baja, donde la señal más intensa se desplaza 100°C a

más baja temperatura. Si se aplica un tratamiento de reducción (SR) y oxidación a alta temperatura (SO) seguido de un nuevo tratamiento de reducción a alta temperatura y re-oxidación a temperatura moderada, el perfil de reducción se desplaza ligeramente a más baja temperatura (figura c).

5

En la presente invención se ha preparado un óxido con la misma relación molar Ce/Zr que el óxido comercial, Ce/Zr 15/85 (figura d), al que se le ha aplicado un tratamiento químico-térmico (figura e). El efecto de mejora que se produce con el tratamiento químico-térmico es mucho más acusado que el del óxido comercial. Si se comparan las figuras b y e, el óxido preparado en la presente invención tiene un máximo de reducción a 270°C, sin embargo, el óxido comercial tiene el máximo de salida de agua a 525°C.

En la presente invención se preparó un nuevo material en capas formado por un óxido de cerio sobre un óxido de zirconio dopado con itrio (figura g). La relación molar Ce/Zr sigue siendo 15/85. Aplicamos sobre el óxido preparado un ciclo químico-térmico (figura h), y la reducibilidad del óxido mejora notablemente, aunque es después de un nuevo ciclo (figura i) cuando obtenemos un óxido mucho mejores que los anteriores, el cual comienza a reducirse a 115°C, con un máximo de reducción a 420°C.

Si se compara este óxido (figura i), con un óxido de cerio y zirconio sometido a dos ciclos redox ($\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ -ciclada, figura j) al que se le ha depositado metal noble (figura k 0.5% Rh/ $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ -ciclada), ambos perfiles de reducción (figura i y figura k son muy parecidos, indicando esto que el óxido preparado en la presente invención tiene un perfil de reducción parecido al de un óxido con metal noble y que tiene un porcentaje de cerio mucho mayor.

Además, sobre cada uno de los óxidos preparados en la presente invención, se ha realizado una caracterización estructural mediante Microscopía Electrónica con el objeto de conocer cuál es la estructura y la composición de los óxidos a escala

nanométrica. En la figura 2 se muestra una imagen de Campo Oscuro Anular de Gran Ángulo (HAADF: High Angle Annular Dark Field) correspondiente al óxido (CeO₂)/(ZrO₂)-SRMO en la cual se han analizado varios puntos mediante Expectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (X-EDS: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), donde puede verse que en la superficie de las partículas hay tanto óxidos cerio como de zirconio, sin embargo, en el núcleo de las mismas únicamente hay óxido de cerio. Es decir, que si bien en la presente invención se ha depositado óxido de cerio sobre óxido de zirconio, en la superficie lo que tenemos es un óxido mixto de cerio y zirconio. Además, según la figura 3, correspondiente a una imagen de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM: High Resolution Electron Microscopy), en la superficie de las partículas se han detectado reflexiones características de la estructura tipo fluorita, a 3.1 Å para los planos de tipo {111} junto con reflexiones adicionales correspondientes a un espaciado de 6.2 Å, que puede relacionarse con la formación de una superestructura basada en la fluorita, característica de una fase denominada fase κ, con estructura fuertemente relacionada con el pirocloro. El análisis estructural se ha realizado sobre cada uno de los óxidos preparados en la presente invención, y sobre todos ellos se han obtenido las mismas conclusiones. Es decir, en la presente invención se ha preparado un sistema en capas formado por un núcleo de zirconio u/o bien de zirconio dopado con itrio, y en la superficie un óxido mixto de cerio y zirconio con una estructura tipo pirocloro. Además, según la bibliografía, Yeste et al. "Redox Behaviour of Thermally Aged Ceria-Zirconia Mixed Oxides. Role of Their Surface and Bulk Structural Properties" Chemistry of Materials n°18 (2006) p.2750, la estructura tipo pirocloro se caracteriza porque es capaz de activar la molécula de hidrógeno a baja temperatura.

25

Un aspecto importante que deben de tener los catalizadores es que sean estables, es decir, que la actividad del catalizador no empeore cuando se someta a tratamientos químico-térmicos. A los óxidos preparados en la presente invención se les ha aplicado tratamientos SR-MO con el fin de evaluar la estabilidad de los mismos, y se ha visto que la reducibilidad del catalizador no empeora con los tratamientos aplicados. A modo de ejemplo, en la figura 4, se muestra el TPR del óxido

(CeO₂)/YSZ SRMO (a) al que se le ha aplicado un nuevo tratamiento SRMO (b). Después de que el catalizador esté 1h a 950°C en H₂(5%)/Ar, tan sólo se observa un leve ensanchamiento del pico principal de reducción, y la reducibilidad del catalizador apenas se modifica.

5

Sobre cada uno de los óxidos preparados en la presente invención además se ha evaluado OSC. La OSC se ha determinado de dos formas distintas. Se ha evaluado la OSC después de un tiempo en régimen isoterma a cada una de las temperaturas seleccionadas, denominada OSC máxima. La OSC máxima se ha evaluado en cada caso después de calentar la muestra a 10°C/min en el flujo de H₂(5%)/Ar hasta alcanzar la temperatura seleccionada, a la cual se mantiene durante un periodo de 1 hora. Después de la reducción, la muestra se mantiene durante 1 hora en flujo de gas inerte a la temperatura de reducción, o a 500°C en el caso de que la temperatura de reducción sea inferior a este valor. El objeto de este tratamiento es eliminar la posibilidad de existencia de hidrógeno adsorbido sobre la muestra y su posible interferencia al medir el valor de OSC. Después de esto, la muestra se enfría hasta 200°C. La OSC máxima se evalúa mediante el consumo de O₂ a 200°C, medido por métodos volumétricos. La “OSC instantánea” se ha determinado en el instante de alcanzar una temperatura dada, siguiendo un determinado programa de calentamiento. La OSC instantánea se ha determinado mediante experimentos de reducción térmica programada usando un espectrómetro de masas.

Los ejemplos que seguirán a continuación se refieren a resultados de OSC comparativos, obtenidos por los catalizadores según la invención respecto a catalizadores comerciales (óxidos mixtos de cerio y zirconio).

25

Ejemplo de realización de la invención**Ejemplo 1**

Se preparó un óxido de cerio sobre óxido de zirconio con una relación molar Ce/Zr 15/85, **(CeO₂)₁₅/(ZrO₂)₈₅ (figura 1, d)**. Este óxido tiene una superficie específica de 56 m²/g óxido. Se compara el óxido preparado con un óxido mixto de cerio y zirconio con una relación molar Ce/Zr 15/85, **Ce₁₅Zr₈₅O₂**, y una superficie específica de 40 m²/g **(figura 1, a)**. Se estudia la OSC de cada uno de los óxidos. Los resultados se resumen en la tabla 1:

TABLA 1Datos de OSC máxima expresados como mmolO₂/mol óxido

Temperatura (°C)	OSC máxima	
	(CeO ₂) ₁₅ /(ZrO ₂) ₈₅	Ce ₁₅ Zr ₈₅ O ₂
200	3	0
350	12	6
500	15	26

10

Según los datos de OSC de la tabla 1, el óxido preparado, (CeO₂)₁₅/(ZrO₂)₈₅, tiene valores de OSC a 350°C más bajos que el óxido mixto Ce₁₅Zr₈₅O₂. Como conclusión, en la presente invención se han preparado óxidos con igual porcentaje de cerio que un óxido de cerio y zirconio comercial, pero con mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura.

15

Ejemplo 2

Con el objeto de mejorar la capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura, a los óxidos del ejemplo 1 se les aplica un tratamiento consistente en una reducción en $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ a 950°C durante dos horas (tratamiento denominado SR) seguido de una oxidación a 500°C durante una hora (tratamiento denominado MO). Se estudia la OSC máxima e instantánea de cada uno de los óxidos. Los resultados se resumen en las tablas 2 y 3 respectivamente:

TABLA 2Datos de OSC instantánea expresados como $\text{mmolO}_2/\text{mol}$ óxido

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	OSC instantánea	
	$(\text{CeO}_2)_{15}/(\text{CeO}_2)_{85}$ SRMO	$\text{Ce}_{15}\text{Zr}_{85}\text{O}_2$ SRMO
200	0	0
350	23	1
500	29	16

TABLA 3Datos de OSC instantánea expresados como $\text{mmolO}_2/\text{mol}$ óxido

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	OSC máxima	
	$(\text{CeO}_2)_{15}/(\text{CeO}_2)_{85}$ SRMO	$\text{Ce}_{15}\text{Zr}_{85}\text{O}_2$ SRMO
200	30	0
350	36	26
500	38	33

Como se puede ver en las tablas 2 y 3, después de aplicar un tratamiento denominado SRMO, la OSC del óxido de cerio y zirconio preparado en la presente invención (figura 1, e) es bastante mayor que la OSC del óxido de cerio y zirconio comercial (figura 1, b) para todo el rango de temperaturas estudiado.

Ejemplo 3

Se preparó un óxido de cerio sobre un óxido de zirconio dopado con itrio, (CeO₂)/YSZ.

El porcentaje molar de itrio es de 13% y la relación molar Ce/Zr es 15/85. Con el
 5 objeto de mejorar la capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura, se le aplica un tratamiento SRMO-SRSO-SRMO donde los tratamientos son los siguientes:

SR: H₂(5%)/Ar 950°C 1h

MO: O₂(5%)/He 500°C 1h

10 SO: O₂(5%)/He 950°C 1h

Se compara este óxido (figura 1, i) con el óxido del ejemplo 1, (CeO₂)₁₅/(ZrO₂)₈₅, al que se le ha aplicado el mismo tratamiento SRMO-SRSO-SRMO (figura 1, f). Es decir, en este ejemplo se comparan dos óxidos con la misma relación molar Ce/Zr, y la única diferencia es que en uno de los óxidos preparados, el soporte está dopado
 15 con itrio. Los resultados de OSC instantánea se muestran en la tabla 4:

TABLA 4

Datos de OSC instantánea expresados como mmolO₂/mol óxido

Temperatura (°C)	OSC Instantánea	
	(CeO ₂) ₁₅ /(CeO ₂) ₈₅ SRMO-SRSO-SRMO	(CeO ₂)/YSZ SRMO-SRSO-SRMO
100	0	1
150	0	18
200	0	40
350	63	62
500	77	75

Según los datos de la tabla 4, el óxido preparado en la presente invención en el que el soporte, ZrO₂ se ha dopado con itrio, presenta valores de OSC a baja temperatura mayores que el óxido preparado en el que el soporte no se ha dopado con itrio. A
 20 200°C, la OSC de (CeO₂)/YSZ es de 40 mmolO₂/mol óxido, mientras que el óxido (CeO₂)₁₅/(ZrO₂)₈₅ aún no ha comenzado a reducirse. Como conclusión a este ejemplo, el dopado del óxido de zirconio con itrio, produce una notable mejoría en los óxidos preparados en la presente invención.

Ejemplo 4

Si bien ha quedado claro que los óxidos preparados en la presente invención presentan mejores propiedades de OSC que óxidos comerciales con el mismo porcentaje de lantánido, resulta de interés comparar los óxidos preparados en la presente invención con óxidos de Ce/Zr con un porcentaje molar de cerio de un 62%, ya que estos óxidos se caracterizan por presentar altos valores de OSC. Se han comparado el óxido del ejemplo 3 (figura 1, i) con un óxido mixto comercial, $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ que también se ha sometido a un tratamiento de ciclado (figura 1, j). Los valores de OSC máxima e instantánea se muestran en las tablas 5 y 6 respectivamente.

TABLA 5Datos de OSC máxima expresados como mmol O_2 /mol cerio

Temperatura (°C)	OSC instantánea	
	(CeO ₂)/YSZ ciclada	Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂ ciclada
200	40	3
350	62	25
500	75	93

TABLA 6Datos de OSC máxima expresados como mmol O_2 /mol cerio

Temperatura (°C)	OSC máxima	
	(CeO ₂)/YSZ ciclada	Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂ ciclada
200	188	20
350	238	113
500	250	158

Según los datos de las tablas 5 y 6, los óxidos preparados en la presente invención, presentan una capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura, mucho mayor que óxidos mixtos de cerio y zirconio con un porcentaje de cerio mucho mayor.

Ejemplo 5

Finalmente, se ha comparado el óxido preparado en la presente invención del ejemplo 4, (figura 1, i) con el óxido mixto comercial del ejemplo 4 al que se le ha depositado rodio mediante impregnación a humedad incipiente (figura 1, j). La carga de rodio es de 0.3% en peso. En la tabla 7 se muestran los datos de OSC máxima.

TABLA 7
Datos de OSC máxima expresados como mmol O₂/mol cerio

Temperatura (°C)	OSC máxima	
	(CeO ₂)/YSZ ciclada	Rh/Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂ ciclada
200	188	113
350	238	135
500	250	163

Según los datos de la tabla 7, el óxido preparado en la presente invención, presenta valores de OSC bastante mayores que un óxido mixto de cerio y zirconio con alto contenido en cerio y al que se le ha depositado rodio. Como conclusión a este ejemplo, en la presente invención se ha conseguido preparar óxidos con bajo contenido en lantánido pero con muy buenas propiedades de almacenamiento de oxígeno, incluso mejor que óxidos con metal noble soportado y con alto contenido en cerio.

REIVINDICACIONES

1. Catalizadores nanoestructurados de superficie controlada sin metal noble, de bajo contenido en lantánidos y una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura, caracterizados porque su estructura se compone de óxidos nanoestructurados dispuestos en capas, cuya superficie está constituida por un óxido mixto de cerio y zirconio con una estructura tipo pirocloro (fase κ) capaz de activar a la molécula de hidrógeno a baja temperatura, y el núcleo por un óxido de zirconio o bien un óxido de zirconio estabilizado con un dopante.
2. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 1, caracterizados porque la relación molar Ce/Zr esta comprendida entre $1/99 > \text{Ce/Zr} > 30/70$.
3. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar Ce/Zr óptima es 15/85.
4. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 1, caracterizados porque en atmósfera 5% H_2/Ar , comienzan a reducirse a $T \geq 115^\circ\text{C}$.
5. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 1, caracterizados por tener una capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) a 200°C de hasta 188 mmol O_2/mol cerio.
6. Procedimiento de obtención de catalizadores nanoestructurados, caracterizado porque comprende cada una de las siguientes etapas, que se llevan a cabo sobre un soporte de óxido de zirconio u o bien óxido de zirconio estabilizado con un dopante:
 - (a) Impregnación del soporte con una disolución que comprende una sal precursora de cerio.
 - (b) Calcinación.
 - (c) Tratamiento químico-térmico.

7. Procedimiento según reivindicación 6 caracterizado porque el dopante usado es el itrio.
8. Procedimiento según reivindicación 7 caracterizado porque la cantidad de itrio esta entre 5 y 20%.
- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el óxido de zirconio utilizado como soporte tiene un tamaño de partícula ≥ 10 nanómetros.
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el precursor de cerio usado es nitrato de cerio.
11. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación molar Ce/Zr esta comprendida entre $1/99 > \text{Ce/Zr} > 30/70$.
12. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación molar Ce/Zr óptima es 15/85.
13. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura de calcinación es $\geq 500^\circ\text{C}$ durante un tiempo no inferior a 1 hora.
- 15 14. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el tratamiento químico-térmico comprende una fase SRMO, tras la cual y opcionalmente se realizan de manera consecutiva otras dos fases SRSO-SRMO, donde SR: tratamiento en atmósfera reductora a $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$; El tratamiento MO es en atmósfera oxidante a $425^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$; el tratamiento SO es en atmósfera oxidante a $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque la atmósfera reductora es hidrógeno.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque la atmósfera oxidante es oxígeno.

17. Uso de los catalizadores nanoestructurados, según reivindicaciones 1 a 5, en aplicaciones en las que estén involucradas reacciones en las que se requiera la activación de moléculas de hidrógeno.
- 5 18. Uso de los catalizadores nanoestructurados, según reivindicaciones 1 a 5, como catalizador de triple vía en el que el rango de operación de temperatura se encuentra entre los 150 y 500°C.

10

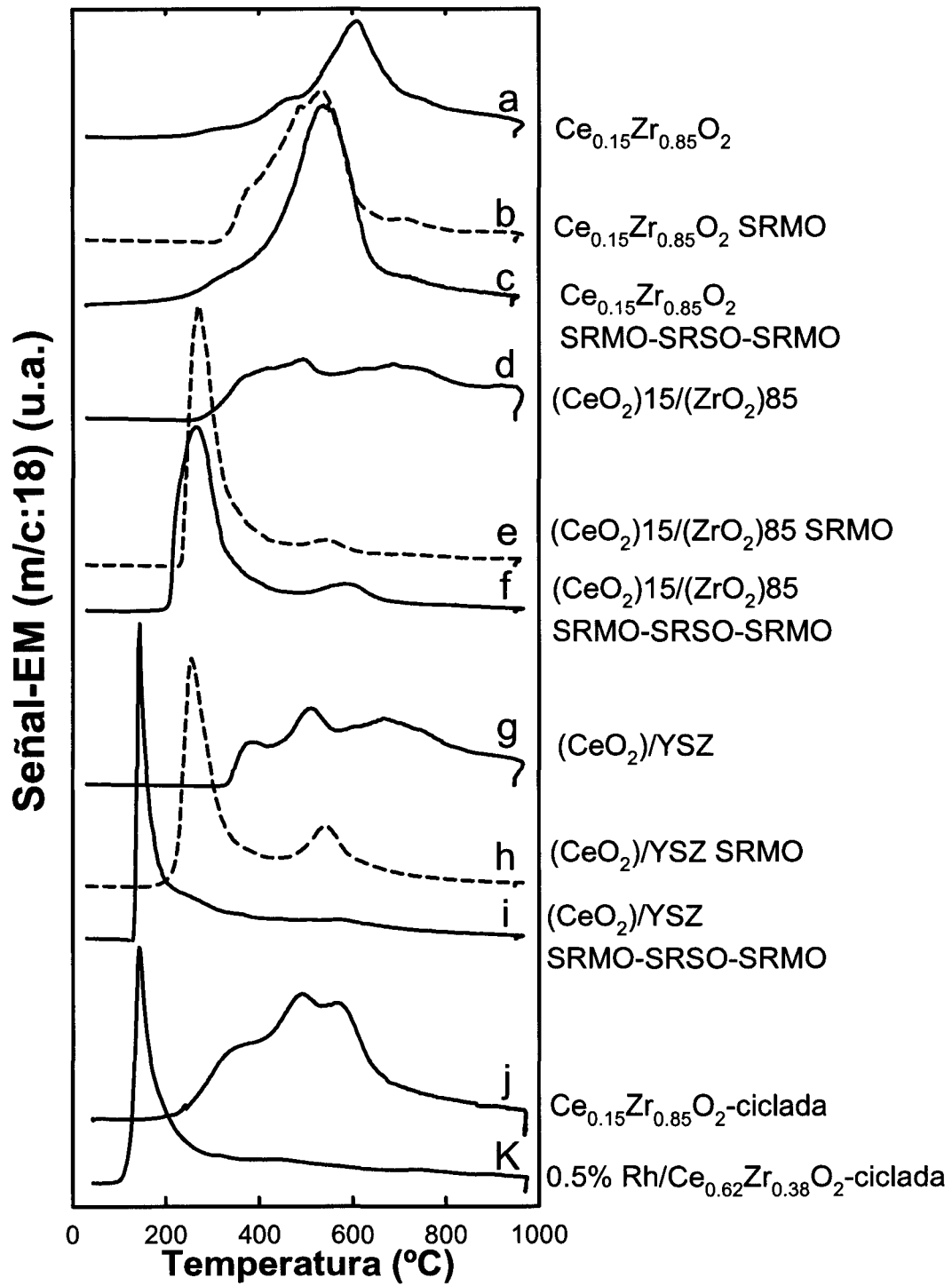


Figura 1

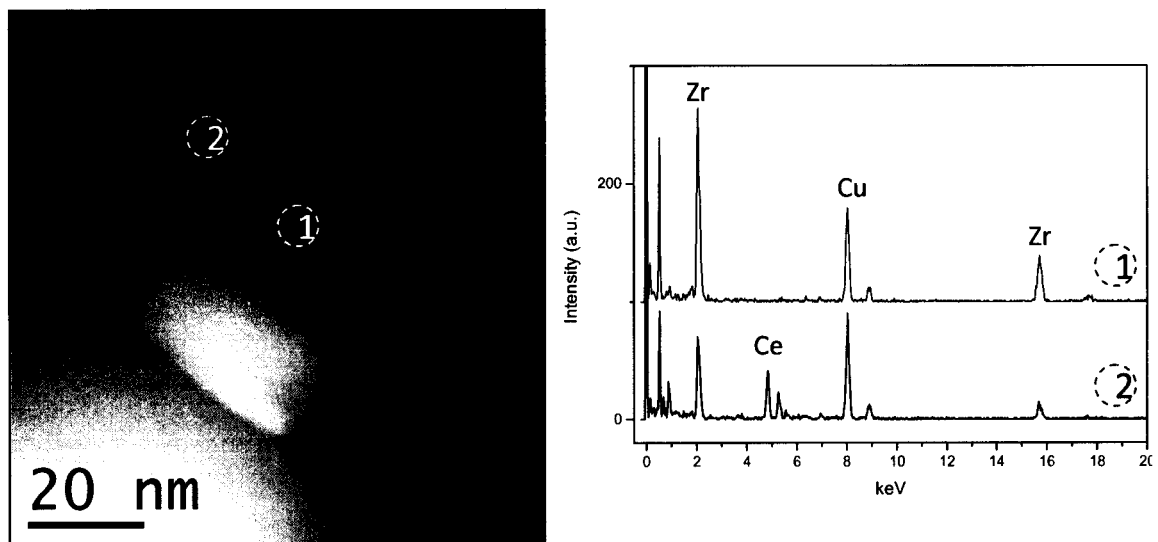


Figura 2

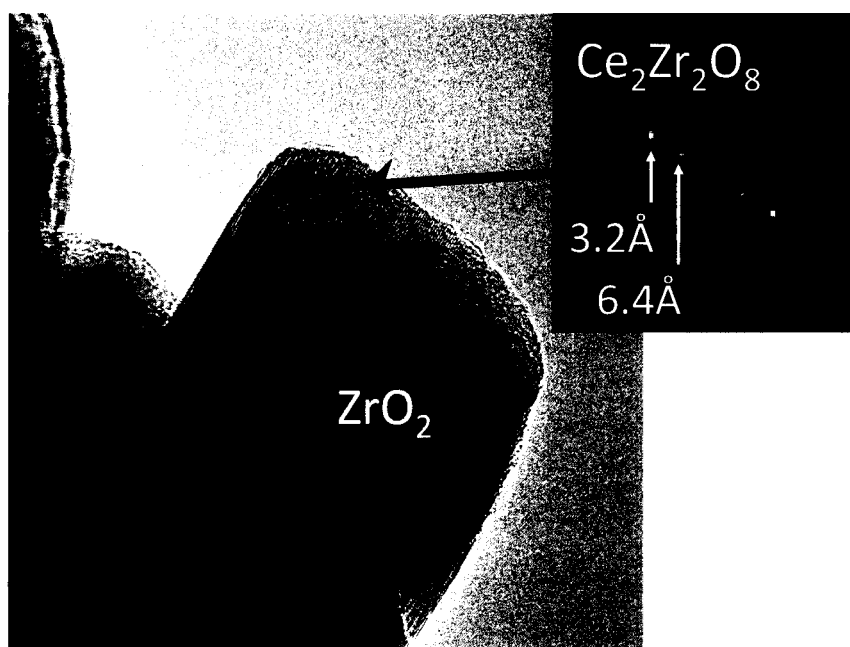


Figura 3

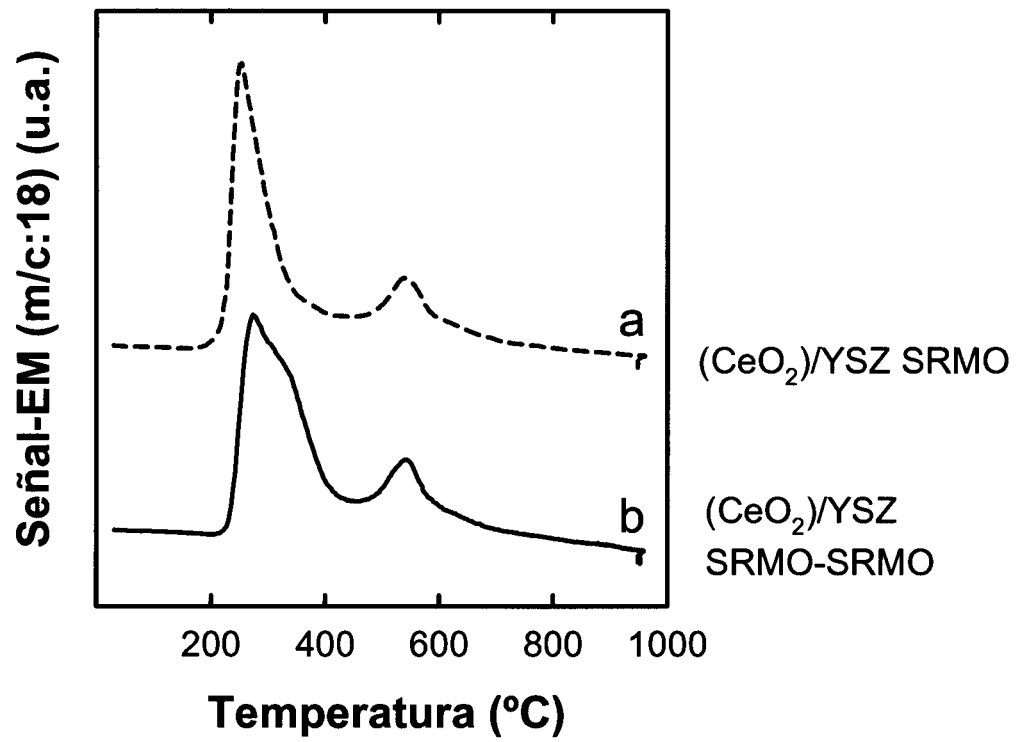


Figura 4



- ②① N.º solicitud: 201200794
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	QUAN YUAN ET AL. "Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials" Journal of Colloid and Interface Science 14-04-2009 [online] Vol.335 páginas 151-167; apartado 2.2.	1-17
A	MONTINI, T. "Variations in the Extent of Pyrochlore-Type Cation Ordering in Ce ₂ Zr ₂ O ₈ : A t-k Pathway to Low-Temperature Reduction" Chem. Mater. 02-09-2005 Vol.17 páginas 1157-1166; apartado 2.	1-17
A	S.T.ARUNA & K.C. PATIL "Combustion Synthesis and Properties of Nanostructured Ceria-Zirconia Solid Solutions" NANOSTRUCTURED MATERIALS 1998 Vol.10 N°6 páginas 955-964; apartado EXPERIMENTAL.	1-17
A	GUO JIAXIU ET AL. "Influence of Ce _{0.35} Zr _{0.55} Y _{0.10} Solid Solution on Performance of Pt-Rh Three Way Catalysts" Journal of Rare Earths 2007 Vol.25 líneas 179-183; apartado 1.	1-17

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
30.05.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D53/94 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01J23/10 (2006.01)

C01G25/02 (2006.01)

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

B01D, B01J, C01G

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, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.05.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	QUAN YUAN ET AL. Journal of Colloid and Interface Science Vol.335 páginas 151-167.	14-04-2009 [online]
D02	MONTINI, T. "Chem. Mater. Vol.17 páginas 1157-1166.	02-09-2005
D03	S.T.ARUNA & K.C. PATINANOSTRUCTURED MATERIALS Vol.10 N°6 páginas 955-964.	1998
D04	GUO JIAXIU ET AL. "Journal of Rare Earths Vol.25 Líneas 179-183.	2007

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

El objeto de la presente invención son catalizadores nanoestructurados de superficie controlada constituida por un óxido mixto de cerio y zirconio con una estructura tipo pirocloro dispuestos en capas. Así como su procedimiento de obtención y su uso como catalizador de triple vía.

En el documento D01 se estudia la síntesis controlada y el ensamblaje de nanomateriales basados en óxido de cerio dada su buena capacidad de almacenamiento de oxígeno y, por ello, su extendido uso en aplicaciones catalíticas. Así mismo, describe una estructura tipo pirocloro de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ que se obtiene a partir de atmósferas reductoras (apartado 2.2).

El documento D02 describe la preparación de un óxido mixto de cerio y zirconio y analiza sistemáticamente su comportamiento reductor. En concreto, estudia la extensión de la estructura tipo pirocloro de en la ordenación catiónica para el óxido $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$. A su vez, destaca su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y su uso como catalizador de triple vía (apartado 1-2).

El documento D03 describe una solución sólida óxido mixto de cerio y zirconio nanoestructurado preparado por combustión así como su capacidad de almacenamiento de oxígeno para su posible aplicación en catalizadores de triple vía. Se prepara en concreto el óxido $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (apartado Experimental).

El documento D04 estudia la influencia del óxido $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.10}$ en el rendimiento de catalizadores de triple vía Pt-Rh.

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga un catalizador nanoestructurado de superficie controlada constituida por un óxido mixto de cerio y zirconio con una estructura tipo pirocloro dispuestos en capas con un contenido tan bajo de óxido cerio ($\text{Ce}/\text{Zr} = 15/85$) consiguiendo operar como catalizador en triple vía a temperaturas entre los 150°C - 500°C . Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho catalizador a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-19 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.