

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 384**

21 Número de solicitud: 201200799

51 Int. Cl.:

C01G 25/02 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

07.08.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.03.2014

Fecha de la concesión:

04.06.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

11.06.2014

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: **Óxidos nanoestructurados de superficie controlada**

57 Resumen:

Óxidos nanoestructurados de superficie controlada y con elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura.

La presente invención describe óxidos nanoestructurados de cerio y zirconio de superficie controlada con la peculiaridad de que a pesar de tener un bajo contenido en lantánido, presenta muy buenas propiedades de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura. Asimismo, se caracterizan porque su estructura se dispone en capas, estando su superficie constituida por un óxido de cerio y el núcleo por un óxido de zirconio o bien un óxido de zirconio estabilizado con un dopante. Estas características permiten el uso de estos óxidos en la formulación de los catalizadores de triple vía usados en los vehículos de automoción así como en la formulación de catalizadores usados en reacciones destinadas a la producción de hidrógeno para su uso en pilas de combustible.

ES 2 446 384 B2

DESCRIPCIÓN

ÓXIDOS NANOSTRUCTURADOS DE SUPERFICIE CONTROLADA Y CON ELEVADA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE OXÍGENO A BAJA TEMPERATURA

5 SECTOR DE LA ACTIVIDAD INDUSTRIAL EN EL QUE SE PUEDE APLICAR

La presente invención describe un óxido con la peculiaridad de que a pesar de tener un bajo contenido en lantánido, presenta muy buenas propiedades de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura. Esta propiedad permite el uso de estos óxidos en la formulación de los catalizadores de triple vía usados en los vehículos de automoción así como en la formulación de catalizadores usados en reacciones destinadas a la producción de hidrógeno para su uso en pilas de combustible.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

El óxido de cerio es uno de los principales aditivos en la formulación de catalizadores de tres vías, TWC (three way catalysts). Desde hace tiempo, se reconoce su papel clave como sistema amortiguador de las variaciones que se producen en la composición de oxígeno de la mezcla de gases de escape. La amortiguación en la presión de oxígeno se puede evaluar mediante la capacidad de almacenamiento de oxígeno, término que se denomina OSC (Oxygen Storage Capacity).

La legislación sobre emisiones, cada vez más exigente, hizo necesario mejorar los catalizadores TWC. Es por ello que en la década de los 90 el óxido de cerio se sustituyó por óxidos mixtos de cerio y 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 TWC.

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
10 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 óptima es en torno a un 50% molar de Ce y de
15 Zr.

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
20 catalizadores con buenas propiedades pero con bajo porcentaje en su composición 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.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Experimentos de RTP en H₂(5%)/Ar para los óxidos: Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ (a), , 15% CeO₂/ ZrO₂ (b) y 15% CeO₂ /YSZ (c).

5

Figura 2: OSC instantánea en atmósfera de H₂(5%)/Ar para los óxidos Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ y (CeO₂)₁₅/(ZrO₂)₈₅. Datos expresados en porcentaje de Ce⁴⁺ reducido a Ce³⁺.

Tabla 1: Comparación entre la OSC máxima y la OSC instantánea en atmósfera de H₂(5%)/Ar para los óxidos Ce_{0.15}Zr_{0.85}O₂ y (CeO₂)₁₅/(ZrO₂)₈₅. Datos expresados en mmol O₂ / mol cerio.

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION15 **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 que se han preparado depositando óxido de cerio sobre óxido de zirconio u sobre óxido de zirconio dopado con itrio.

20 Los óxidos preparados, presentan valores de OSC a baja temperatura, mayores que óxidos de cerio y zirconio comerciales con la misma composición molar.

Los óxidos preparados en la presente invención tienen su principal aplicación como componente de los catalizadores TWC. Debido a que su OSC a baja temperatura es mayor que la de sistemas de cerio y zirconio comerciales, las emisiones de especies contaminantes durante el arranque en frío serán menores, siendo el catalizador TWC más efectivo.

25

Otra aplicación de los óxidos preparados en la presente invención es procesos relacionados con la síntesis de hidrógeno con elevados requerimientos de pureza, a partir de hidrocarburos ligeros. Un ejemplo sería el hidrógeno obtenido para alimentar pilas de combustible. Las propiedades redox del material usado como soporte en los catalizadores para las reacciones de producción de hidrógeno juegan un importante papel en las mismas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

10

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.

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 .

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. 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 m²/g. La composición molar de itrio resultante es entre 5 y 20%, y la composición de los óxidos preparados tienen una relación molar Ce/Zr comprendida entre 1/99 > Ce/Zr > 30/70.

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

Las muestras de CeO₂ sobre ZrO₂ preparadas, (CeO₂)_x/(ZrO₂)_y, se comparan con
10 óxidos mixtos comerciales de Ce y Zr, Ce_xZr_yO₂. Los óxidos mixtos con los que se comparan tienen la misma composición molar de cerio (X) que la de los óxidos preparados ((CeO₂)_x/(ZrO₂)_y).

Las propiedades redox de los óxidos preparados se han estudiado mediante Reducción Térmica Programada (RTP). Las muestras se someten a un programa
15 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 la temperatura.

- 20 El perfil a corresponde a la reducción de un óxido mixto de cerio y zirconio comercial con una relación molar Ce/Zr 15/85 y una superficie específica de 40 m²/g. Los perfiles b y c corresponden a dos óxidos preparados en la presente invención con la misma relación molar de Ce frente a Zr y una superficie específica de 56 m²/g (b). La diferencia entre los óxidos correspondientes a los perfiles b y c es que el perfil b
25 corresponde a un óxido en capas en el que el núcleo es óxido de zirconio, mientras que en el caso de c, el núcleo es un óxido de zirconio dopado con itrio. La diferencia más notable entre el óxido comercial y los óxidos preparados en la presente invención se da en la zona por debajo de 400°C, que si bien en el caso del óxido comercial apenas se produce reducción, en los óxidos b y c hay una salida

significativa de agua. En el óxido 15% CeO₂ /ZrO₂ la reducción comienza en torno a 275°C, mientras que en el óxido 15% CeO₂ /YSZ la reducción comienza en torno a 325°C. 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 mejores propiedades de reducción a baja temperatura.

Sobre cada uno de los óxidos preparados en la presente invención además se ha evaluado la 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.

En el caso de la OSC máxima, tabla 1, hasta 350°C el óxido preparado en la presente invención tiene una capacidad de almacenamiento de oxígeno (80 mmol O₂ /mol cerio) mayor que el óxido comercial (40 mmol O₂ /mol cerio). En el caso de la OSC instantánea, tabla 1 y figura 2, hasta 600°C, el óxido preparado en la presente invención, 15% CeO₂ / ZrO₂ tiene una capacidad de almacenamiento de oxígeno mayor que el óxido mixto comercial Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂.

Como conclusión a este trabajo, en la presente invención se ha conseguido preparar óxidos con bajo contenido en lantánido y con mejores capacidad de almacenamiento de oxígeno que óxidos comerciales con la misma composición de lantánidos.

5

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

REIVINDICACIONES

1. Óxidos nanoestructurados de cerio y zirconio de superficie controlada, y con una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno a baja temperatura, con bajo contenido en cerio, caracterizados porque su estructura se dispone en capas, estando su superficie constituida por un óxido de cerio y el núcleo por un óxido de zirconio o bien un óxido de zirconio estabilizado con un dopante.
2. Óxidos nanoestructurados según la reivindicación 1, caracterizados porque en atmósfera 5% H₂/Ar, comienzan a reducirse a $T \geq 275^{\circ}\text{C}$.
3. Óxidos nanoestructurados según la reivindicación 1, caracterizados por tener una capacidad de almacenamiento de oxígeno a 350°C de hasta 80 mmol O₂/mol cerio.
4. Procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque el dopante usado es el itrio.
5. Procedimiento según reivindicación 4 caracterizado porque la cantidad de itrio está entre 5 y 20%.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la relación molar Ce/Zr está comprendida entre $1/99 > \text{Ce/Zr} > 30/70$.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque la relación molar Ce/Zr óptima es de 15/85.
8. Uso de óxidos nanoestructurados de cerio y zirconio de superficie controlada según reivindicación 1, en la formulación de catalizadores de triple vía.
9. Uso de óxidos nanoestructurados de cerio y zirconio de superficie controlada según reivindicación 1, en la formulación de catalizadores implicados en procesos relacionados con la síntesis de hidrógeno.

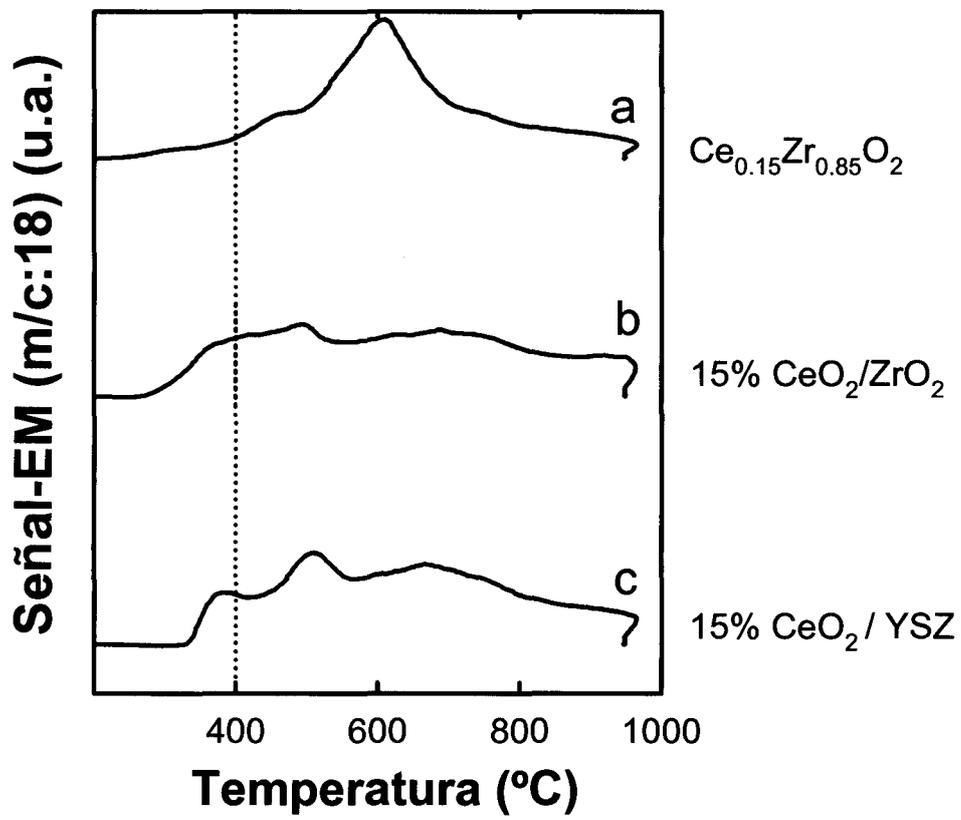


Figura 1

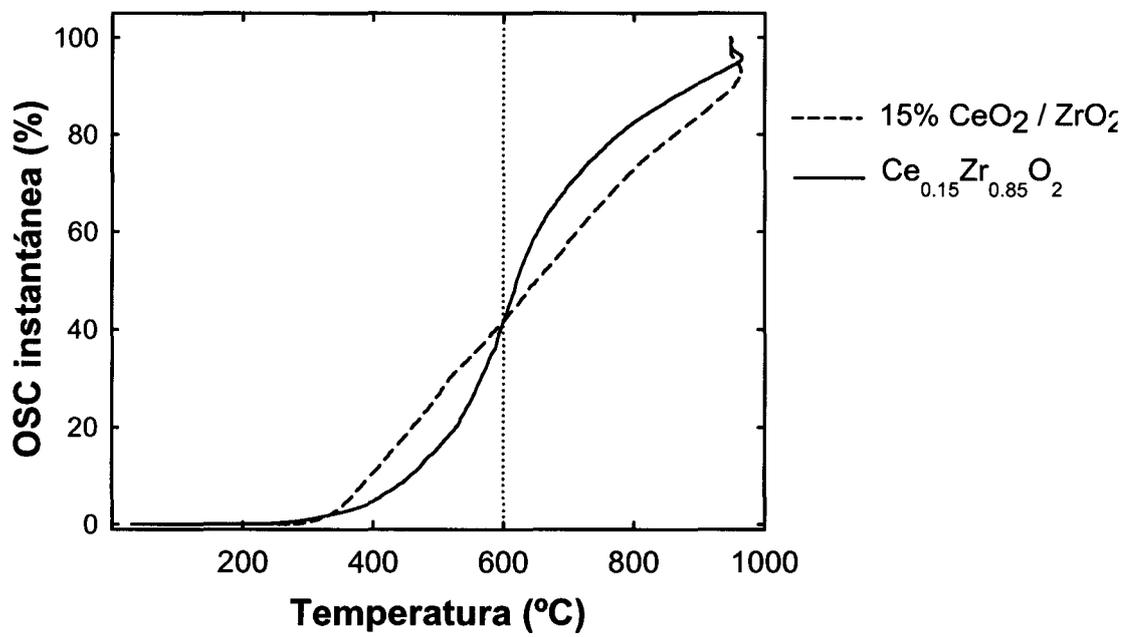
**Figura 2**

Tabla 1

Temperatura (°C)	OSC máxima (mmol O ₂ / mol cerio)		OSC instantánea (mmol O ₂ / mol cerio)	
	15% CeO ₂ / ZrO ₂	Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	15% CeO ₂ / ZrO ₂	Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂
200	20	0	0	0
350	80	40	2	2
500	100	173	20	12



②① N.º solicitud: 201200799

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.08.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	COSTA-NUNES, O.; GORTE, R. J.; VOHS, J. M. High mobility of ceria films on zirconia at moderate temperatures. J. Mater. Chem., 2005, vol. 15, no 15, p. 1520-1522; página 1520.	1-9
A	DMOWSKI, W., EGAMI, T., GORTE, R., & VOHS, J. Structure of oxide overlayer studied by energy dispersive X-ray diffraction. Physica B: Condensed Matter, 1996, 221(1), 420-425, apartado 2.1.	1-5
A	WU, F. (2007). Epitaxy and characterization of ceria thin films, gas-solid interaction on oxide-supported metals. (Order No. 3288036, Arizona State University). ProQuest Dissertations and Theses, 102. [en línea] [recuperado el 12.09.2013] Recuperado de Internet < http://search.proquest.com/docview/304896066?accountid=39100 >. (304896066); apartado 1.2.	1

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
01.08.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01G25/02 (2006.01)

B01D53/94 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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

C01G, B01D, B01J, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.08.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	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	COSTA-NUNES, O.; GORTE, R. J.; VOHS, J. M. J. Mater. Chem., 2005, vol. 15, Nº15, p. 1520-1522.	
D02	DMOWSKI, W., EGAMI, T., GORTE, R., & VOHS, J. Physica B: Condensed Matter, 1996, 221(1), 420-425.	
D03	WU, F. (2007). Epitaxy and characterization of ceria thin films, gas-solid interaction on oxide-supported metals. (Order No. 3288036, Arizona State University). ProQuest Dissertations and Theses, 102.	

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 óxidos mixto de cerio y zirconio nanoestructurados de superficie controlada con una estructura dispuesta en capas y su uso como catalizador de triple vía.

El documento D01 describe un óxido mixto de cerio y zirconio dopado con itrio. En concreto, se genera una capa de cerio de 4nm de espesor sobre zircona monocristalina dopada con itrio mediante deposición en fase vapor. A su vez, destaca su importancia en la composición de catalizadores de triple vía (página 1520).

En el documento D02 describe la deposición vapor de varias capas de cerio metálico sobre de zircona dopada con 9.5% de itrio y su oxidación posterior (apartado 2.1).

El documento D03 describe el crecimiento de finas capas de CeO₂ sobre sustratos de zircona estabilizada con itrio con diferentes orientaciones (apartado 1.2).

Ninguno de los documentos D01-D03 divulga un óxido mixto de cerio y zirconio que sea nanonestructurado, tenga superficie controlada y una estructura dispuesto en capas. Además de un bajo de óxido cerio (Ce/Zr = 15/85).

De este modo se consigue que en atmósfera 5%H₂/Ar comience a reducirse a T > 275°C y su capacidad de almacenamiento de oxígeno a 350°C sea de 80mmol O₂/mol cerio.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-9 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.