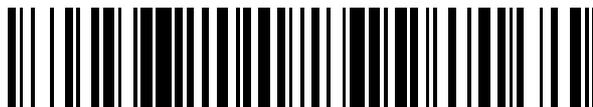


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 060**

21 Número de solicitud: 201300756

51 Int. Cl.:

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 21/10 (2006.01)

C01G 56/00 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.08.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.02.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
C/ Ancha, 16
11001 Cádiz ES**

72 Inventor/es:

**YESTE SIGÜENZA, María Del Pilar;
SÁNCHEZ GIL, Juan José;
TINOCO RIVAS, Miguel;
CALVINO GÁMEZ, José Juan;
MUÑOZ FUENTES FUENTES, Miguel Ángel;
PÉREZ OMIL, José Antonio y
CAUQUI LÓPEZ, Miguel Ángel**

54 Título: **Catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio o bien de óxido de cerio combinado con otro óxido metálico depositados sobre soportes conteniendo óxido de magnesio**

57 Resumen:

Catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio o bien de óxido de cerio combinado con otro óxido metálico depositados sobre soportes conteniendo óxido de magnesio.

Estos catalizadores son más eficientes, en termino de actividad por átomo de cerio, y más estables en la respuesta redox frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo. La invención se enmarca dentro de procesos catalíticos en los que es importante que el catalizador tenga una buena capacidad de almacenamiento de oxígeno, tales como la depuración de los gases de escape en motores de combustión, la eliminación de hollín en los motores diesel o la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales. Además, estos materiales son idóneos como soportes de metales para catalizar una gran cantidad de reacciones, como por ejemplo, las reacciones de reformado seco (o con vapor de agua) de hidrocarburos para producir hidrógeno.

ES 2 528 060 A1

DESCRIPCIÓN

CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS DE ÓXIDO DE CERIO O BIEN DE ÓXIDO DE CERIO COMBINADO CON OTRO ÓXIDO METÁLICO DEPOSITADOS SOBRE SOPORTES CONTENIENDO ÓXIDO DE MAGNESIO.

5

SECTOR DE LA ACTIVIDAD INDUSTRIAL EN EL QUE SE PUEDE APLICAR

10 La presente invención describe catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio (CeO_2) y/o catalizadores de CeO_2 combinado con otro óxido. Estos óxidos están soportados y se encuentran altamente dispersos sobre el soporte. Además, son más eficientes en términos de actividad por átomo de cerio y más estables en la respuesta redox frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores
15 basados en formulaciones del tipo óxido masivo. 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, la eliminación de hollín en los motores diesel o la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales.
20 Además, los catalizadores preparados en la presente invención tienen carácter básico, lo que permite añadir a la funcionalidad redox propia del CeO_2 , otra de tipo ácido/base, que pudiera resultar de interés en procesos catalíticos bifuncionales que requieran la participación de centros activos básicos, como por ejemplo la eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas o la reacción de condensación
25 oxidativa de hidrocarburos.

Junto a todas las propiedades mencionadas, estos materiales presentan una gran estabilidad textural. Todo esto hace que puedan emplearse como soportes de metales para catalizar una amplia variedad de reacciones como, por ejemplo, las reacciones de reformado seco (o con vapor de agua) de hidrocarburos para producir hidrógeno.

30

ESTADO DE LA TÉCNICA

El CeO_2 es ampliamente usado en la catálisis. La utilización del CeO_2 en catálisis
35 está íntimamente relacionada con la reversibilidad entre su forma oxidada y reducida.

El CeO₂, cuando está en condiciones reductoras (déficit de oxígeno en el medio), se reduce manteniendo básicamente la misma estructura cristalina pero con la creación de vacantes de oxígeno en ella. Por otra parte, en condiciones oxidantes (exceso de oxígeno en el medio), el CeO_{2-x} (parcialmente reducido) se reoxida, rellenando las

5 vacantes que se crearon anteriormente. Por tanto, el CeO₂ puede proporcionar o retirar oxígeno del medio según las necesidades del proceso. Debido a la importancia que tienen las propiedades redox en el CeO₂, existen una gran cantidad de artículos que la estudian. Por ejemplo, en el artículo de Perrichon et al. "Reduction of CeO₂ by Hydrogen", J. Chem. Soc. Faraday Trans nº87(10) (1991) p.1601 se estudia la

10 reducibilidad del CeO₂ en hidrógeno mediante una amplia gama de técnicas. Esta propiedad del CeO₂ puede ser utilizada para regular la presión de O₂ en una corriente en los tubos de escape de los coches o para proporcionar oxígeno en alguna reacción catalítica. En la patente ES2305105T3 se estudia la eficacia de un catalizador a base de CeO₂ como catalizador de tres vías. Otras aplicaciones de uso del CeO₂ como

15 catalizador es la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales o en la eliminación de hollín en los motores diesel.

El limitado número de productores, a la vez exportadores, de las denominadas Tierras Raras ha resultado tanto en un aumento significativo en el precio como en un acceso restringido a este conjunto de elementos tan relevantes tecnológicamente

20 (European Commission, June 2010. Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials) 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 a día de hoy se espera que entre los impactos de la investigación en el ámbito de materiales a base de tierras raras en

25 general, y en particular del CeO₂, se encuentre el de la mejora en la eficiencia de su uso. En otras palabras, que se puedan preparar materiales que, usando menores cantidades del óxido, ofrezcan mejores prestaciones macroscópicas que los materiales convencionales no nanoestructurados. Se aplicaría en este caso el concepto de la Química Verde de "Economía atómica"; esto es, disminuir al mínimo

30 el número de átomos necesarios para obtener una prestación macroscópica concreta

o, en otras palabras, reducir al máximo el número de átomos en un material que no contribuyen en términos efectivos a la respuesta macroscópica.

En este contexto, el objetivo principal de la presente invención ha consistido en preparar catalizadores con comportamientos redox mejorados y bajo contenido en cerio que permitan mejorar la eficiencia en el uso de este componente.

En lo que se refiere al comportamiento redox del CeO_2 , debemos indicar que su reducción se caracteriza por ser un proceso en dos etapas; una primera, de baja temperatura, en torno a 550°C , que se atribuye a la reducción del Ce^{4+} superficial, y una segunda, a temperaturas del orden de 850°C , que se asigna a la reducción del Ce^{4+} masivo. Es evidente que la preparación de óxidos de muy alta superficie constituye una vía para aumentar la eficiencia del intercambio redox a temperaturas bajas, pero es igualmente bien conocido que el CeO_2 convencional de alta superficie presenta una baja estabilidad térmica, de forma que cuando se calienta a altas temperaturas pierde en gran medida su superficie. Esta modificación textural conlleva la desaparición de los efectos de reducción superficial y, por tanto, un deterioro significativo de sus propiedades redox a baja temperatura. Por ejemplo, en el artículo de Perrichon et al. "Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere" Applied Catalysis A: General 129(1995)69 se estudia la estabilidad térmica del CeO_2 en atmósfera reductora. En muchas aplicaciones, el CeO_2 se ve expuesto puntualmente a ambientes térmicos agresivos, por lo que este deterioro textural y redox constituye una severa limitación en su comportamiento práctico, habiéndose realizado esfuerzos significativos para mejorar su estabilidad textural.

Para aumentar la estabilidad térmica del CeO_2 y evitar los problemas de sinterización a alta temperatura, que hacen disminuir la capacidad de intercambio de oxígeno del CeO_2 con el medio, se ha venido usando en forma combinada con otros óxidos metálicos, en forma de óxido mixto, como por ejemplo Co_3O_4 , MnO_x , Al_2O_3 ó ZrO_2 . La mezcla de dos óxidos diferentes ofrece no sólo una oportunidad para mejorar el rendimiento del óxido de metal involucrado, sino también para generar nuevos compuestos estables que conducen a propiedades físicas y químicas totalmente diferentes. Existen gran cantidad de artículos y algunas patentes que estudian al CeO_2

combinado con otros óxidos metálicos. Por ejemplo, en el artículo de Bernal et al. "Fundamental properties of a new cerium-based mixed oxide alternative as TWC component" Surface and Interface Analysis 34(1)(2002)120 se comparan las propiedades redox de un óxido mixto de cerio y terbio con las de un CeO₂, donde las propiedades redox del óxido mixto son bastante mejores. En la patente ES2306855T3 se estudia un catalizador formado por un óxido mixto de cerio y magnesio, en la conversión selectiva de óxido nítrico en gas nitrógeno. En la patente WO2012/171947A1 se presenta un método de preparación de óxidos mixtos de cerio y zirconio junto con un metal de las tierras raras como el praseodimio o el lantano con muy buena capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Frente a esta estrategia de preparar óxidos mixtos que se ha venido ensayando hasta el momento en la bibliografía, en la presente invención pensamos que una alternativa para obtener sistemas con baja carga de cerio consiste en su dispersión en forma de nanopartículas sobre un segundo óxido soporte.

Por todo ello, podríamos enunciar de forma más concreta el objetivo principal de la presente invención en los siguientes términos:

Preparación y estudio de catalizadores nanoestructurados de CeO₂ soportado con bajo contenido en el lantánido, que resulten más eficientes, en términos de actividad por átomo de cerio, y más estables en la respuesta redox frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo.

En la presente invención se han seleccionado soportes a base de magnesio. Uno de los soportes empleados ha sido el óxido de magnesio porque según la bibliografía produce muy buena dispersión de fases metálicas soportadas. Por ejemplo, el artículo de Wagner et al. "Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces" Surface Science Reports n°62(2007) p.431 es un review donde se estudia la interacción de una gran cantidad de metales sobre una gran variedad de óxidos, entre ellos el óxido de magnesio, el cuál produce una muy buena dispersión de las partículas de metal. Además, un elemento esencial en la selección del óxido de magnesio como soporte fueron los antecedentes relacionados con la preparación de sistemas del tipo neodimio soportado sobre óxido de magnesio y la similitud de

comportamiento químico de estos dos elementos lantánidos. Por ejemplo en el artículo de Burrows et al. "Structure of neodymia clusters supported on magnesia surfaces" Institute of Physics Conference Series nº153(1997) p.395 se describe la buena dispersión del óxido de neodimio cuando se deposita sobre óxido de magnesio y el crecimiento epitaxial de nanoestructuras de óxido de neodimio sobre las superficies del soporte. Otro motivo de la selección de este soporte en la presente invención es su carácter básico, lo que permite añadir a la funcionalidad redox propia del CeO₂ otra de tipo ácido/base, que pudiera resultar de interés en procesos catalíticos bifuncionales que requieran la participación de centros activos básicos. En el review de Hattori et al. "Heterogeneous Basic Catalysis" Chemical Review nº95(1995) p.537 se presenta una relación de un número amplio de reacciones catalíticas en las que resulta importante el carácter básico del catalizador, como es el caso, por ejemplo, de la eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas ó la reacción de condensación oxidativa de hidrocarburos.

Otro de los soportes empleados ha sido una espinela de magnesio y aluminio combinada con un óxido de magnesio, procedente de la calcinación de una hidrotalcita a alta temperatura. El interés de este soporte radica en que además de seguir conservando el carácter básico, presenta un área superficial elevada y muy estable frente a tratamientos a alta temperatura en atmósfera reductora. Por ejemplo, en el artículo de Schaper et al. "Stabilized Magnesia: a Novel Catalyst (Support) Material" Applied Catalysis nº54(1989) p.79 se estudian las propiedades texturales de los soportes procedentes de la calcinación de una hidrotalcita, a los que se denominan "magnesia estabilizada",

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Imagen HRTEM representativa del catalizador 3% CeO₂/MgO. Los círculos indican las posiciones en las que se detectan formas de cerio atómicamente dispersas. Se muestra el Diagrama de Difracción Digital (DDP por Digital Diffraction Pattern) de la zona marcada con un cuadrado.

- Figura 2:** Imágenes representativas del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO dónde se observan las distintas nanoestructuras de cerio mencionadas en la invención: átomos dispersos de Ce (A); nanopartículas CeO₂ (B); estructuras 2D en forma de placas (C).
- Figura 3:** Medidas de OSC en atmósfera de 5% H₂/Ar, determinadas mediante adsorción volumétrica de oxígeno
- Figura 4:** Experimentos de TPR-EM en H₂(5%)/Ar para 3% CeO₂/MgO y CeO₂
- Figura 5:** Imagen HREM del catalizador 3% CeO₂/MgO tratado en 5% H₂/Ar 950°C 1h y pasivado. Se incluye el análisis X-EDS de la nanopartícula en las zonas señaladas con punto.
- Figura 6:** Experimentos de TPR-EM en H₂(5%)/Ar para los catalizadores 3% CeO₂/MgO y 3% CeO₂/MgO SRMO
- Figura 7:** Experimentos de TPR-EM en H₂(5%)/Ar para los catalizadores 3% CeO₂/MgO y 3% CeO₂/MgO O₂(5%)/He 900°C 1h
- Tabla 1:** Medidas de OSC en atmósfera de H₂ (5%)/Ar, determinadas mediante adsorción volumétrica de oxígeno a 200°C después de reducir la muestra a cada una de las temperaturas que se indican en la tabla.
- Tabla 2:** Pérdidas de peso en la experiencia de ATG (H₂(5%)/Ar) para el óxido 3% CeO₂/MgO.
- Figura 8:** Experimentos de TPR en H₂(5%)/Ar para los óxidos 3% CeO₂/MgO y 3% CePr/MgO.
- Figura 9:** Experimentos de TPR en H₂(5%)/Ar para los óxidos 3% CeO₂/MgO SRMO y 3% CeTb/MgO SRMO.
- Figura 10:** Experimentos de TPR en H₂(5%)/Ar para los óxidos 6% CeZr/MgO, 6% CeZr/MgO SRMO.
- Figura 11:** Imagen HAADF (A) y HRTEM (B) representativas del catalizador 3% CeO₂ / 97% (MgO-MgAl₂O₄).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

- La presente invención describe catalizadores nanoestructurados de CeO₂ y/o catalizadores de CeO₂ combinado con otro óxido con bajo contenido en lantánido. Estos óxidos están soportados y se encuentran altamente dispersos sobre el soporte. Además, son más eficientes en términos de actividad por átomo de cerio y más estables en la respuesta redox frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo.
- Estos catalizadores se han preparado depositando el óxido u óxidos correspondientes sobre un soporte mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Se han preparado catalizadores a base de cerio y/o bien de cerio combinado con otro óxido como el praseodimio, terbio ó zirconio. Como soportes se han usado un óxido de magnesio y/o bien una espinela combinada con un óxido de magnesio, procedentes estos últimos de la calcinación de una hidrotalcita a alta temperatura.
- Los catalizadores preparados se caracterizan porque la fase activa está altamente dispersa sobre el soporte hasta el extremo de que parte del cerio se encuentra presente en forma de especies atómicas individuales sobre el soporte. Además, en la presente invención se ha conseguido no sólo mejorar las propiedades redox del cerio masivo en términos cuantitativos sino, también, en términos cualitativos, consiguiendo un catalizador en el que todo el CeO₂ se reduce, en un único paso, a una temperatura de 550°C. Estas buenas propiedades redox permanecen inalteradas después de tratar el catalizador en atmósferas reductoras u oxidantes a muy alta 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 depuración de los gases de escape en motores de combustión, la eliminación de hollín en los motores diesel o la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales.
- Los catalizadores descritos en la presente invención se pueden emplear en aplicaciones en las que estén involucradas las propiedades redox de la fase activa

junto con las propiedades básicas del soporte, tales como la eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas o la reacción de condensación oxidativa de hidrocarburos.

Además, estos materiales son idóneos para emplearse como soportes de metales para catalizar una gran cantidad de reacciones, como por ejemplo, las reacciones de reformado seco (o con vapor de agua) de hidrocarburos para producir hidrógeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 La presente invención describe catalizadores nanoestructurados de CeO_2 o bien de CeO_2 combinado con otro óxido. Estos óxidos están soportados y se encuentran altamente dispersos sobre el soporte. Además, son más eficientes en términos de actividad por átomo de cerio y más estables en la respuesta redox frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo.

El aspecto principal de la presente invención consiste en un procedimiento experimental para preparar catalizadores nanoestructurados de CeO_2 . Estos catalizadores se han sintetizado depositando el óxido correspondiente sobre un soporte. Se han usado soportes a base de magnesio.

20 Uno de los soportes empleados ha sido el óxido de magnesio, que se ha preparado por descomposición de un hidróxido de magnesio comercial. Para ello, el hidróxido de magnesio se ha calentado en un horno de mufla al aire a una temperatura $\geq 350^\circ\text{C}$ durante un tiempo $\geq 1\text{h}$. El óxido de magnesio soporte tiene una superficie específica comprendida entre 5 y $100\text{ m}^2/\text{g}$.

25 Otro de los soportes empleados ha sido uno a base de óxido de magnesio y espinela de magnesio y aluminio (MgAl_2O_4) que se ha obtenido tratando térmicamente una hidrotalcita en atmósfera oxidante a una temperatura $\geq 600^\circ\text{C}$ durante un tiempo $\geq 10\text{ h}$. La hidrotalcita se ha preparado mediante coprecipitación usando como precursores dos disoluciones de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y según el procedimiento que aparece en el artículo de Tangstad et al. "On the stability of mixed $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ oxides" Applied Catalysis A: General n°224(2002) p.39.

El CeO₂ se depositó sobre el óxido de magnesio ó sobre el soporte a base de óxido de magnesio y espinela mediante el método de impregnación a humedad incipiente (US2010124523A1). Como precursor de cerio se ha usado una disolución de nitrato de cerio, (Ce(NO₃)₃ · 6·H₂O) con una concentración <2M. El CeO₂ se ha usado sólo o
5 combinado con otros metales como el Zr, Pr, Tb, La, Y, Eu. Los precursores de cada uno de los metales han sido, ZrO(NO₃)₂ · x·H₂O, Pr(NO₃)₃ · 6·H₂O, Tb(NO₃)₃ · 5·H₂O, La(NO₃)₃ · 6H₂O, Y(NO₃)₃ · 4H₂O y Eu(NO₃)₃ · xH₂O con una concentración de cada uno de los precursores <2M. Después de la impregnación, la muestra se calcina al
10 aire en un horno mufla con el objetivo de descomponer los precursores de metal a óxido de metal. La temperatura de calcinación debe ser ≥ 300°C durante un tiempo no inferior a una hora. La relación molar Ce/Mg de los catalizadores preparados está comprendida entre 1/99 > Ce/Mg > 30/70. Cuando el CeO₂ se ha puesto en superficie combinado con otro óxido, la relación molar Ce/Metal <5 (Metal = Zr, Pr, Tb, La, Y, Eu). Los catalizadores preparados tienen una superficie específica comprendida entre
15 10 y 90 m²/g.

Con el objeto de conocer la dispersión de la fase activa sobre el soporte, sobre cada uno de los catalizadores preparados en la presente invención, se ha realizado una caracterización estructural mediante microscopía electrónica. En la figura 1 se muestra, a modo de ejemplo, una imagen de Microscopía Electrónica de Alta
20 Resolución (HRTEM, por High Resolution Transmission Electron Microscopy) junto con el análisis de los contrastes observados en las imágenes HRTEM a través del registro de diagramas de difracción digital (DDP: Digital Diffraction Pattern), obtenidos mediante el procesado digital y análisis de Fourier de regiones seleccionadas de las imágenes experimentales. Como resultado del procedimiento
25 experimental de la presente invención, en todos los catalizadores preparados se ha conseguido dispersar de forma muy eficiente la fase activa. A modo de ejemplo, para el catalizador con una relación molar Ce/Mg 3/97, al que hemos denominado 3% CeO₂/MgO, se ha obtenido un óxido nanoestructurado (figura 1), constituido por:
átomos de Ce dispersos a nivel atómico o formando pequeños clusters (círculos) y
30 nanopartículas de CeO₂ (cuadrado). Nótese así, en las zonas marcadas con círculos, la presencia de contrastes más oscuros en forma de puntos aislados, que

corresponderían con las especies de cerio atómicamente dispersas. Es decir, en la presente invención se ha obtenido un catalizador en el que la fase activa está muy dispersa sobre el soporte, tanto que parte del cerio se encuentra en forma de especies de dimensiones atómicas. El análisis estructural se ha realizado sobre cada uno de los catalizadores preparados en la presente invención, y sobre todos ellos se han obtenido las mismas conclusiones.

En la presente invención hemos preparado materiales en los que la fase activa está altamente dispersa sobre el soporte, además tras ciertos tratamientos hemos conseguido dispersar aún más la fase activa sobre el soporte. Estos tratamientos consisten en reducción a alta temperatura (SR por Severe Reduction) seguidos de una reoxidación a temperatura suave (MO por Mild oxidation). La temperatura de reducción está comprendida entre $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$, y la temperatura de reoxidación está comprendida entre $200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$. Según los estudios mediante Microscopía Electrónica, figura 2, seguimos observando los átomos dispersos de cerio sobre MgO aunque éstas se encuentran en proporción significativamente superior a la observada en el mismo catalizador antes de ser sometido al tratamiento SRMO (figura 1). Además de las nanopartículas de CeO_2 y los átomos aislados de cerio que aparecen en el catalizador fresco, la fase activa aparece como estructuras 2D en forma placas. En definitiva, en los catalizadores preparados en la presente invención la fase activa se encuentra muy dispersa sobre el soporte, y tratamientos reductores a alta temperatura, al contrario de lo que ocurre con catalizadores convencionales, en los que se produce una sinterización de la fase activa, en los catalizadores preparados en la presente invención estos tratamientos provocan una nanoestructura singular, aumentando mucho la contribución de la fase dispersa atómicamente respecto del catalizador fresco.

Con objeto de estudiar las propiedades redox de los catalizadores preparados, sobre cada uno de ellos se ha evaluado la capacidad de almacenamiento de oxígeno, término que se denomina OSC (Oxygen Storage Capacity). La OSC se ha evaluado después de realizar tratamientos de reducción 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 último

5 tratamiento en inerte es eliminar el posible hidrógeno que pudiera eventualmente quedar adsorbido sobre la muestra tras el tratamiento de reducción, que interferiría con la medida 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.

10 Los resultados obtenidos para el catalizador 3% CeO₂/MgO, $S_{\text{BET}} = 47 \text{ m}^2/\text{g}$, se recogen en la tabla 1 y en la figura 3. Además, a modo de referencia, se recogen los datos de OSC de un CeO₂ comercial de alta superficie ($S_{\text{BET}}=118 \text{ m}^2/\text{g}$). Nótese que, para todas las temperaturas estudiadas, uno de los catalizadores preparados en la presente invención, es capaz de almacenar mayores cantidades de oxígeno por cada

15 mol de cerio que el CeO₂ masivo. Por ejemplo, a una temperatura de 500°C, el catalizador 3% CeO₂/MgO es capaz de almacenar unos 400 mmolO/mol Ce, reduciéndose un 83% del Ce⁴⁺ a Ce³⁺, mientras que el CeO₂ masivo tan sólo almacena 62 mmolO/mol Ce, reduciéndose solamente un 12% de Ce presente en el óxido. Para todos los catalizadores preparados en la presente invención, el

20 comportamiento ha sido el mismo, es decir, los catalizadores preparados son más eficientes en términos de actividad por átomo de cerio que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo.

Otra forma de estudiar las propiedades redox de los catalizadores preparados en la presente invención ha sido mediante experiencias de Reducción Térmica Programada

25 (TPR, temperature programmed reduction). 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 4 se muestran a modo de ejemplo, las experiencias de TPR del catalizador 3% CeO₂/MgO, junto con un CeO₂ comercial de alta superficie ($S_{\text{BET}} = 118 \text{ m}^2/\text{g}$), donde se recoge la reducción (salida de agua) en función de la temperatura. Para un CeO₂

30 de alta superficie se observan dos picos de reducción, uno a una temperatura de

550°C y otro a una temperatura de 850°C. Según el artículo de Trovarelli et al. "A Model for the Temperature-Programmed Reduction of Low and High Surface Area Ceria" Journal of Catalysis nº193 (2000) p.273 el primer pico de reducción del CeO₂ se le asigna a reducción superficial y el pico centrado a 850°C se le asigna a reducción masiva. Uno de los catalizadores preparados en la presente invención, CeO₂ soportado sobre el MgO, presenta un perfil de reducción en forma de un pico intenso, con máximo a una temperatura de 550 °C, seguido de un segundo pico centrado a una temperatura en torno de 800 °C. Para cuantificar el agua asociada a cada uno de los picos del experimento de TPR, y por tanto, determinar el grado de reducción alcanzado por el óxido 3% CeO₂/MgO en cada uno de ellos, en la presente invención se realizó un experimento paralelo de análisis termogravimétrico en atmósfera de 5% H₂/Ar (ATG-H₂). En este experimento, después de someter la muestra a un tratamiento de limpieza de la superficie, el peso de las muestra se equilibró a 200°C en corriente del gas reductor, con el objetivo de evitar la interferencia de agua adsorbida, no asignable a procesos de reducción. Según los datos que se muestran en la tabla 2, después del primer pico de reducción, todo el CeO₂ se reduce completamente para pasar a Ce₂O₃. Esto vendría a indicar que, a diferencia del óxido masivo que se reduce en dos etapas sucesivas, una de baja temperatura y otra de alta temperatura, en el catalizador de cerio soportado preparado en la presente invención, las nanoestructuras de cerio presentes en él (nanopartículas y átomos individuales) se reducen en una única etapa de forma completa a baja temperatura. En definitiva, en la presente invención se ha conseguido no sólo mejorar las propiedades redox del cerio masivo en términos cuantitativos sino, también, en términos cualitativos, consiguiendo un catalizador en el que todo el CeO₂ se reduce, en un único paso, a una temperatura de 550°C. En el caso del óxido convencional a esta temperatura solo se ha reducido su superficie. Se consigue en otras palabras un catalizador que se comporta como una fase superficial pura, al menos desde el punto de vista redox.

En tratamientos de reducción a temperaturas más altas, el catalizador 3% CeO₂/MgO sigue reduciéndose, siendo la pérdida total de peso a lo largo de todo el proceso de reducción de 72 mmolO/mol óxido (tabla 2). Con el objetivo de entender a qué

podiera deberse la reducción adicional en el diagrama de TPR, en la invención se estudió la estructura del catalizador tras la reducción a alta temperatura. Para ello, el catalizador 3% CeO₂/MgO se sometió a un tratamiento de reducción en flujo de 5% H₂/Ar a 950°C durante 1h (tratamiento SR) y posteriormente fue reoxidado de forma suave. El protocolo usado fue el siguiente: (1) tras reducir a alta temperatura, se conmuta a corriente de He para evacuar el H₂ y eliminar todas las trazas de H₂ que puedan quedar adsorbidas sobre la muestra; (2) se enfría en gas inerte hasta -80°C (3) a baja temperatura se conmuta el inerte por una mezcla 5% O₂/He que se pasa a esta temperatura durante 1h; (4) transcurrido este tiempo, se deja calentar a la muestra libremente desde baja temperatura hasta temperatura ambiente bajo la mezcla oxidante.

Según el estudio mediante HRTEM, después del tratamiento SRMO se siguen observando nanopartículas dispersas sobre el óxido de magnesio (figura 5). Se analizó la composición de estas partículas mediante X-EDS (Espectroscopía de Emisión de Rayos-X, por X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy), observándose, figura 5, que contienen tanto Ce como Mg, variando el contenido de este último entre un 50% y un 20%. Este hecho indica, por tanto, que tras el tratamiento de reducción a alta temperatura se produce la formación de nanopartículas bimetálicas Ce-Mg. En definitiva, según el análisis del ATG y los estudios mediante Microscopía Electrónica, para el catalizador 3% CeO₂/MgO, el perfil de reducción del TPR corresponde a un primer pico, en torno a 550°C, asociable a la reducción de todo el CeO₂ presente en el catalizador hasta una fase de tipo sesquióxido de cerio, seguido de una segunda etapa, en torno a 800°C, que da lugar a la reducción simultánea del Ce³⁺ y Mg²⁺ con formación de compuestos de naturaleza bimetálica Ce-Mg. Durante la etapa de oxidación suave (MO) estos compuestos bimetálicos se oxidarían dando lugar a MgO y a las nanoestructuras altamente dispersas observadas mediante HRTEM en la muestra SRMO.

En la presente invención se han preparado catalizadores en los que la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre el soporte, y como consecuencia de ello, el CeO₂ se reduce de forma completa a una temperatura muy inferior a la que se reduce cuando se encuentra en forma masiva. No obstante, uno de los problemas principales

del cerio es el de la pérdida de área específica durante tratamientos a alta temperatura debido a fenómenos de sinterización de las partículas del óxido, que son especialmente intensos en ambientes reductores. Esta sinterización provoca la desaparición del primer máximo en el diagrama de TPR, el correspondiente a la
5 reducción superficial. Es por ello, que un aspecto importante de la invención es que los catalizadores tengan estabilidad en la respuesta redox, es decir, que la respuesta redox del catalizador no empeore cuando se someta a tratamientos reductores a alta temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad de la respuesta redox después de tratar al catalizador
10 en atmósfera reductora. Para ello, en la presente invención, a los catalizadores preparados se le aplicaron tratamientos SRMO adicionales. A modo de ejemplo, en la figura 6 se muestra el diagrama de TPR para el catalizador 3% CeO₂/MgO, donde se observa que después de un tratamiento reductor a alta temperatura, el primer pico de reducción, el correspondiente a la reducción de todo el Ce⁴⁺ a Ce³⁺, permanece en
15 el diagrama desplazándose incluso a temperaturas ligeramente inferiores, siendo este un aspecto preferente de la invención.

También se ha estudiado la estabilidad en la respuesta redox en atmósfera oxidante a alta temperatura. Para ello, se han tratado en atmósfera de 5% O₂/He a 900°C durante 1h. A modo de ejemplo, en la figura 7 se muestra el perfil de TPR para el catalizador
20 3% CeO₂/MgO tratado en atmósfera oxidante a alta temperatura. En este caso, el pico correspondiente a la reducción del cerio a sesquióxido de cerio sigue permaneciendo, desplazándose ligeramente a temperaturas más altas con respecto al catalizador sin ningún tratamiento previo, es decir, los catalizadores preparados en la presente invención también son estables en atmósfera oxidante.

25 Los ejemplos que seguirán a continuación se refieren a catalizadores preparados en la presente invención en los que como fase activa el cerio se ha usado combinado con otros metales como el zirconio, el praseodimio y el terbio. Además, se incluye un ejemplo en el que se ha empleado un soporte diferente al óxido de magnesio.

30

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

Se preparó un catalizador en el que el CeO_2 se encuentra combinado con praseodimio. El porcentaje molar de lantánido es de un 3% con respecto al soporte, siendo la relación de cerio frente a praseodimio 1 a 1, cuya fórmula es 3% $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-x})/97\%$ MgO, al que hemos llamado de forma abreviada 3% CePr/MgO. Se ha estudiado la reducibilidad del catalizador mediante experiencia de TPR y se ha comparado con 3% CeO_2/MgO (figura 8). Según el diagrama de TPR, la presencia de praseodimio en la composición del catalizador no ha modificado el perfil de reducción.

Ejemplo 2

Se preparó un catalizador en el que el cerio se encuentra combinado con terbio siendo la fórmula del catalizador 3% $(\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{O}_{2-x})/97\%$ MgO, al que de forma abreviada lo hemos llamado 3% CeTb/MgO. Se ha estudiado la reducibilidad del catalizador 3% CeTb/MgO SRMO mediante experiencia de TPR y se ha comparado con 3% CeO_2/MgO SRMO (figura 9). Después del tratamiento SRMO, la introducción de Tb en la superficie del catalizador ha modificado sustancialmente el perfil de salida de agua, comenzando la reducción del catalizador a aproximadamente una temperatura 150°C menor con respecto a lo observado en el catalizador 3% CeO_2/MgO .

Ejemplo 3

Se preparó un catalizador en el que el cerio se encuentra combinado con Zr siendo la fórmula del catalizador 6% $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/94\%$ MgO, al que de forma abreviada lo hemos llamado 6% CeZr/MgO. Se ha estudiado la estabilidad del catalizador después de aplicarle un tratamiento SRMO (figura 10), después del cual la reducibilidad del catalizador mejora apareciendo un pico de reducción que comienza aproximadamente a 125°C con máximo a aproximadamente 275°C .

Ejemplo 4

Se preparó un catalizador en el que se ha usado como soporte una mezcla de óxido de magnesio y espinela de magnesio y aluminio, que se ha preparado a partir de la calcinación de una hidrotalcita a una temperatura $\geq 600^{\circ}\text{C}$. Se le ha depositado un 3% molar de cerio, siendo la fórmula del catalizador 3% CeO_2 / 97% ($\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$). Este catalizador se ha estudiado por Microscopía de Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo en Barrido Transmisión (HAADF-STEM por High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy) y por HRTEM.

10 Cuando a este catalizador se le aplica el tratamiento SRMO, además de las nanopartículas y las placas (figura 11, A), se observa una fracción elevada de átomos dispersos de cerio (figura 11, B).

REIVINDICACIONES

1. Catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio o bien de óxido de cerio combinado con otro óxido metálico depositados sobre soportes caracterizados porque la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre el soporte y aparece en forma de átomos de cerio, clusters de los mismos, nanopartículas de óxido de cerio y estructuras 2D en forma de placas.
5
2. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 1 caracterizados porque el porcentaje molar de cerio está comprendido entre $1 > Ce > 30$.
10
3. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 1 caracterizados porque el cerio se encuentra sólo ó combinado con otros metales tales como el Zr, Pr, Tb, La, Y, Eu.
15
4. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 3 dónde la relación molar Ce/Metal < 5 .
5. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 1 caracterizado porque el soporte presenta en su composición magnesio.
20
6. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 5 caracterizado porque el soporte será un óxido que contenga magnesio, o cualquiera de sus mezclas.
25
7. Catalizadores nanoestructurados según la reivindicación 5 caracterizado porque preferentemente el soporte será óxido magnesio, o bien una mezcla de óxido de magnesio junto con una espinela.
8. Catalizadores nanoestructurados según reivindicaciones 1 a 7 con una capacidad de almacenamiento de oxígeno a 500°C de 400 mmol O/mol Ce .
30

9. Catalizadores según la reivindicación 1 a 7 dónde todo el cerio presente en el catalizador se reduce completamente a sesquióxido en atmósfera de $H_2(5\%)/Ar$ a una temperatura de $550^\circ C$.
- 5 10. Catalizadores según la reivindicación 9 dónde después de reducirse todo el cerio a sesquióxido de cerio, en torno a $800^\circ C$ se produce la reducción simultánea de Ce^{3+} y Mg^{3+} con formación de compuestos con naturaleza bimetálica Ce-Mg.
- 10 11. Catalizadores según las reivindicaciones 1 a 7 estables en la respuesta redox después de tratarlos en atmósfera reductora a una temperatura comprendida entre $900^\circ C \leq T \leq 1000^\circ C$.
- 15 12. Catalizadores según las reivindicaciones 1 a 7, conteniendo Zr ó Tb, caracterizados porque después de tratarlos en atmósfera reductora a una temperatura comprendida entre $900^\circ C \leq T \leq 1000^\circ C$, son más reducibles a baja temperatura..
- 20 13. Catalizadores según la reivindicación 1 a 7 estables en la respuesta redox después de tratarlos en atmósfera oxidante a $900^\circ C$ durante 1h.
- 25 14. Procedimiento de obtención de catalizadores nanoestructurados, según reivindicaciones 1 a 13, caracterizados porque comprende cada una de las siguientes etapas, que se llevan a cabo sobre un soporte conteniendo magnesio.
- (a) Impregnación del soporte con una disolución que comprende una sal precursora de cerio. Además, en algunos casos se ha usado también una sal precursora de zirconio, praseodimio, terbio, lantano, itrio ó europio.
- 30 (b) Calcinación.
- (c) Tratamiento químico-térmico.

15. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque el soporte usado es un óxido de magnesio.
- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque preferentemente el soporte será óxido magnesio, o bien una mezcla de óxido de magnesio junto con una espinela.
17. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque el óxido de
10 magnesio tiene una superficie específica comprendida entre 5 y 100 m²/g.
18. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque el soporte a base de magnesio y espinela tiene una superficie específica ≥ 100 m²/g.
- 15 19. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque el precursor de cerio usado es nitrato de cerio, el de praseodimio es nitrato de praseodimio, el de terbio nitrato de terbio, el precursor de zirconio es oxinitrato de zirconio, el precursor de lantano es nitrato de lantano, el precursor de itrio es nitrato de itrio y el de europio nitrato de europio.
- 20 20. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque la temperatura de calcinación es $\geq 300^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo no inferior a una hora.
21. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque el tratamiento
25 químico-térmico consiste en una reducción a alta temperatura (SR) seguidos de una reoxidación a temperatura suave (MO), donde la temperatura de reducción está comprendida entre $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$, y la temperatura de reoxidación está comprendida entre $200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$.
- 30 22. Procedimiento según la reivindicación 21 caracterizado porque la atmósfera reductora es hidrógeno.

23. Procedimiento según la reivindicación 21 caracterizado porque la atmósfera oxidante es oxígeno.
- 5 24. Uso de los catalizadores nanoestructurados, según reivindicaciones 1 a 13, en aplicaciones en las que se requiera que el catalizador tenga una buena capacidad de almacenamiento de oxígeno, tales como la depuración de los gases de escape en motores de combustión, la eliminación de hollín en los motores diesel o la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas
10 residuales.
25. Uso de los catalizadores nanoestructurados, según reivindicaciones 1 a 13, en aplicaciones en las que estén involucradas las propiedades redox de la fase activa junto con las propiedades básicas del soporte, tales como la
15 eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas o la reacción de condensación oxidativa de hidrocarburos.
26. Uso de los materiales nanoestructurados, según reivindicaciones 1 a 13, que se pueden emplear como soportes de una fase activa (metales nobles, metales
20 de transición, óxidos metálicos, etc.) para catalizar una amplia variedad de reacciones, tales como el reformado de hidrocarburos para la producción de hidrógeno o gas de síntesis.
- 25

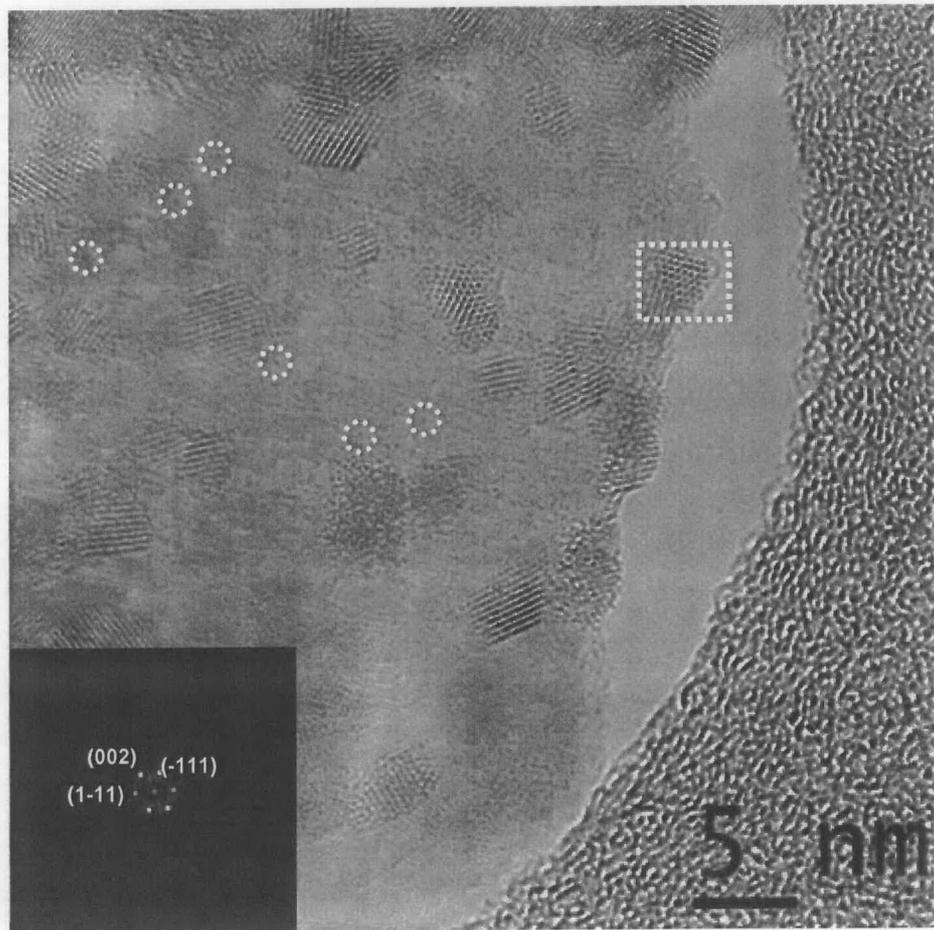


Figura 1

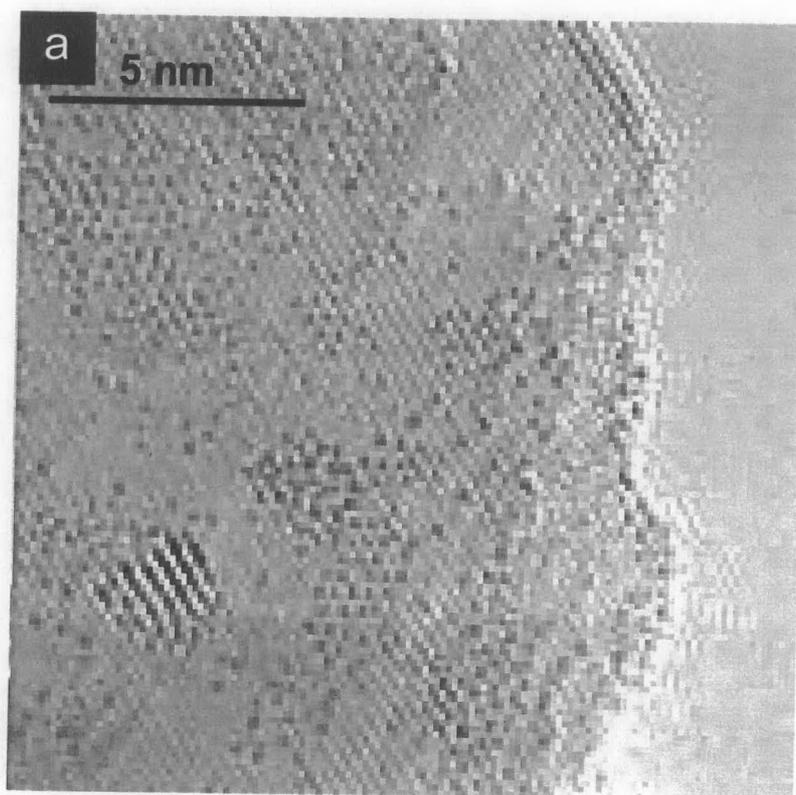


Figura 2, a

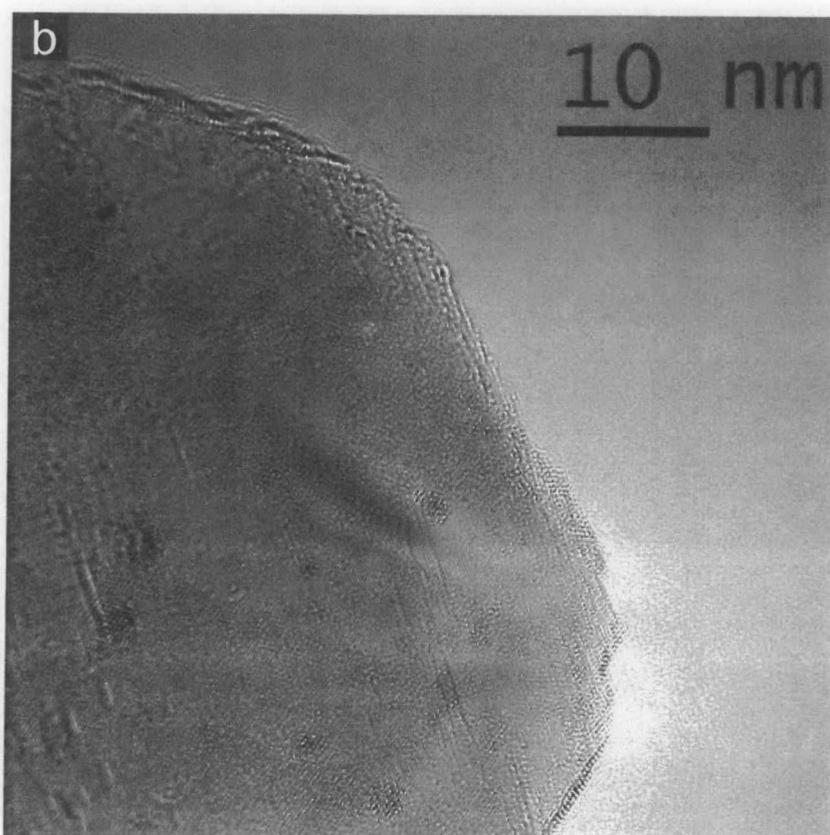


Figura 2, b

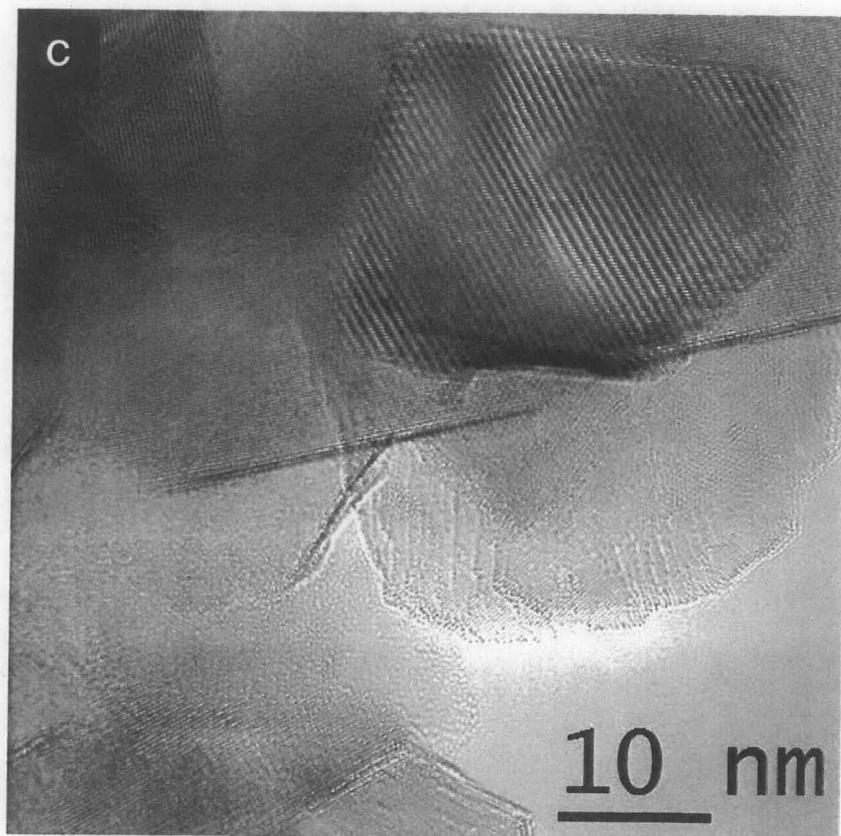
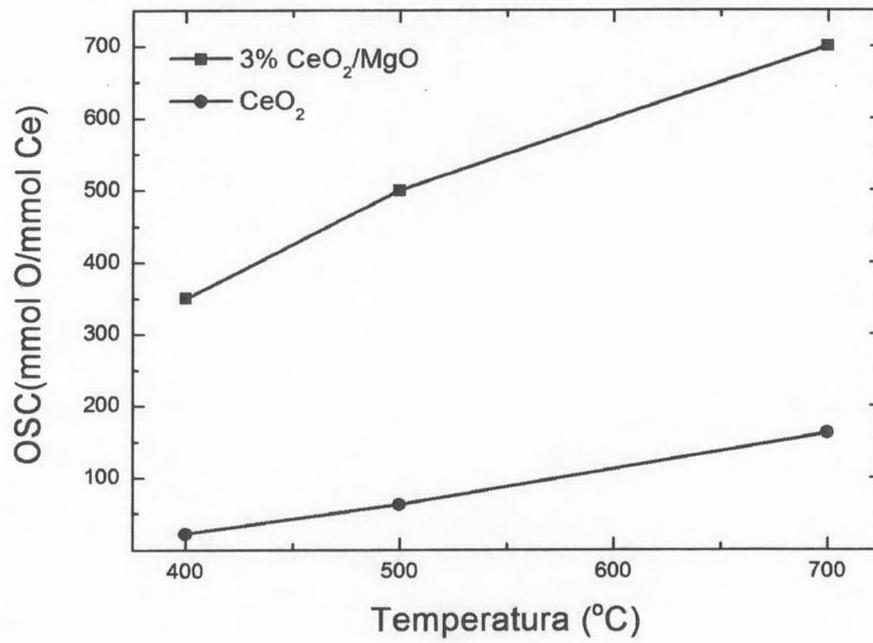


Figura 2, c

**Figura 3**

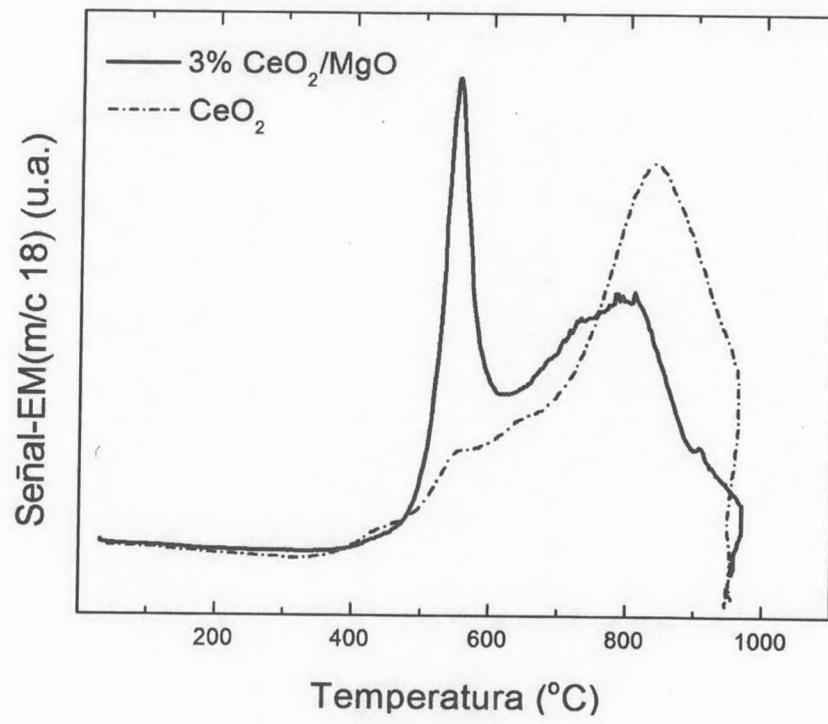


Figura 4

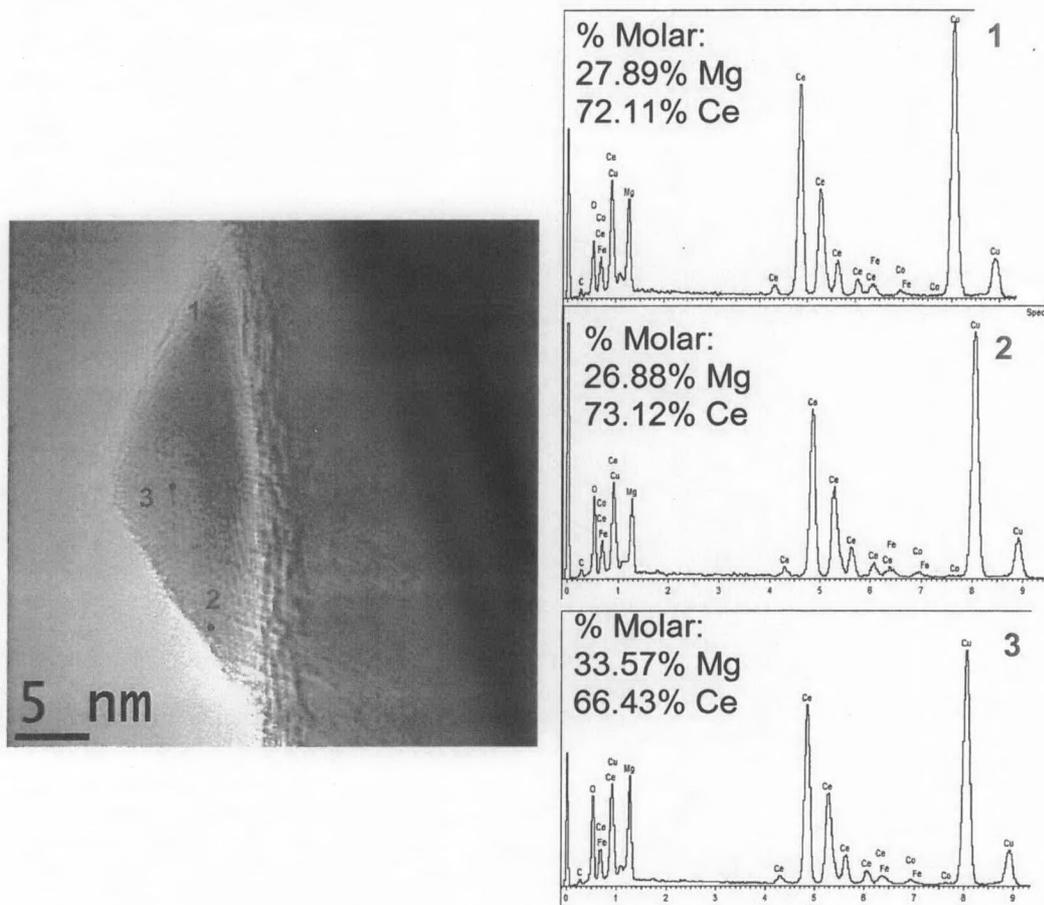


Figura 5

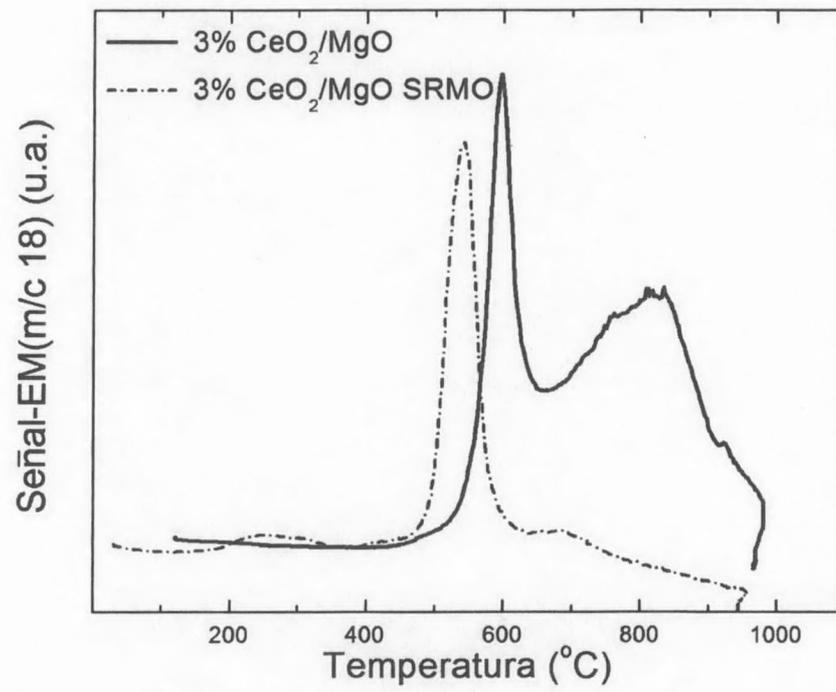


Figura 6

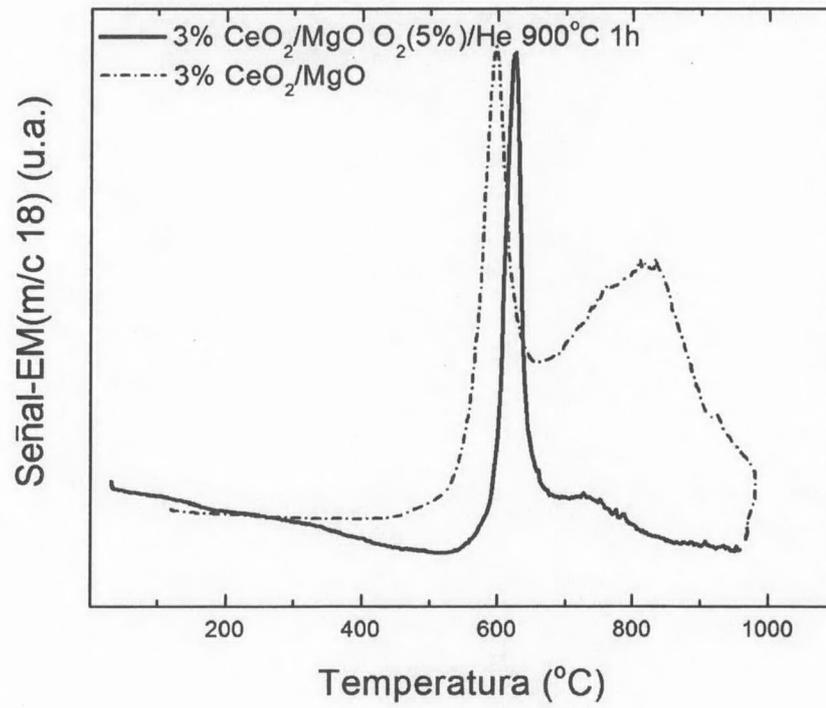


Figura 7

Oxido	T _{red} (°C)	mmol O/mol Ce	Grado de Reducción (% Ce) Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺
3% CeO ₂ /MgO	400	160	32
	500	413	83
	700	631	126
CeO ₂	350	22	4
	500	62	12
	700	163	33

Tabla 1

Proceso	Pérdida de peso (ATG, H ₂ (5%)/Ar)	
	mmolO/mol óxido	Grado de reducción (%) Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺
Pico primero	16	107
Proceso global	72	480

Tabla 2

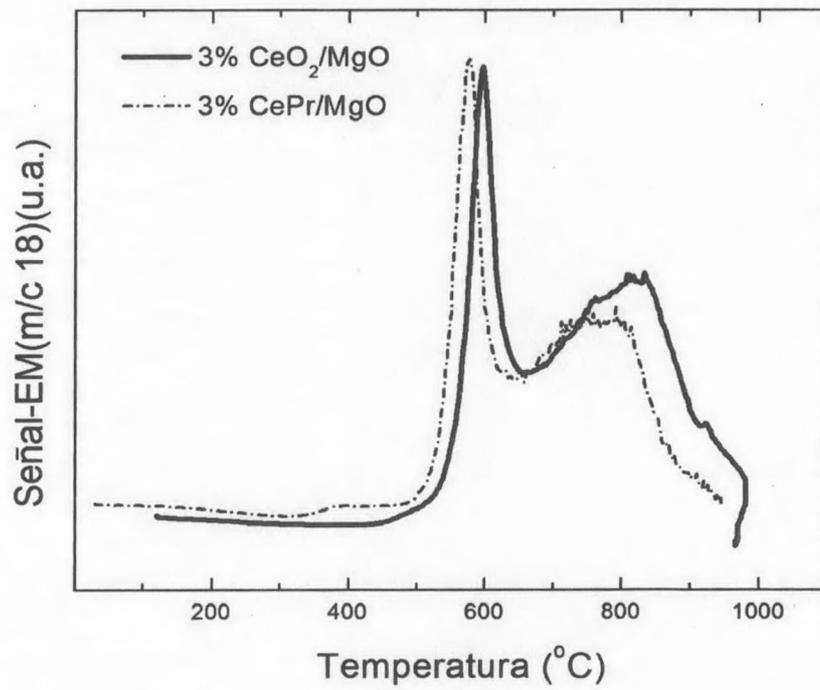


Figura 8

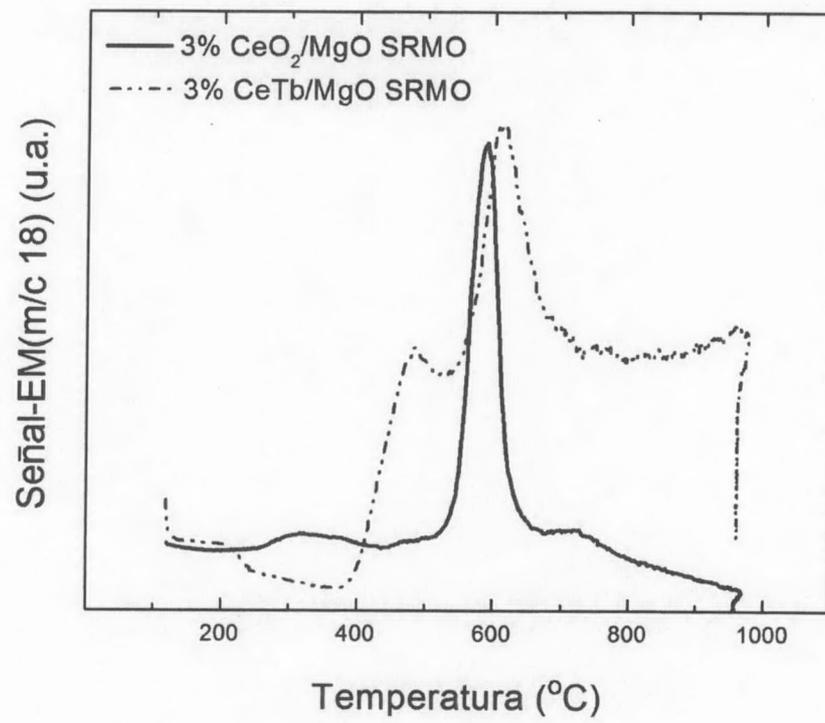


Figura 9

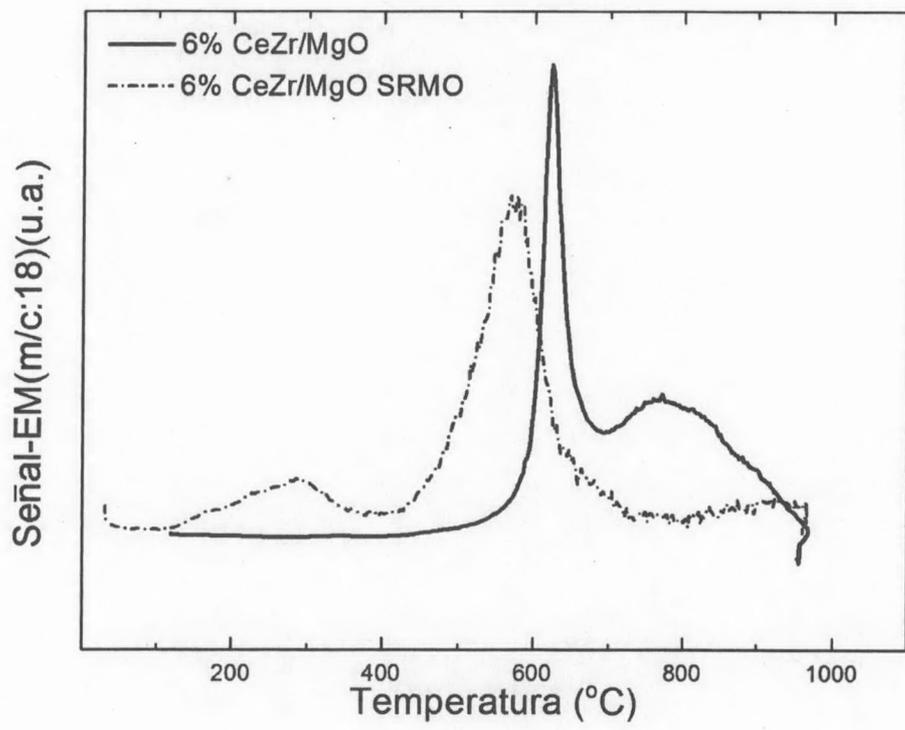


Figura 10

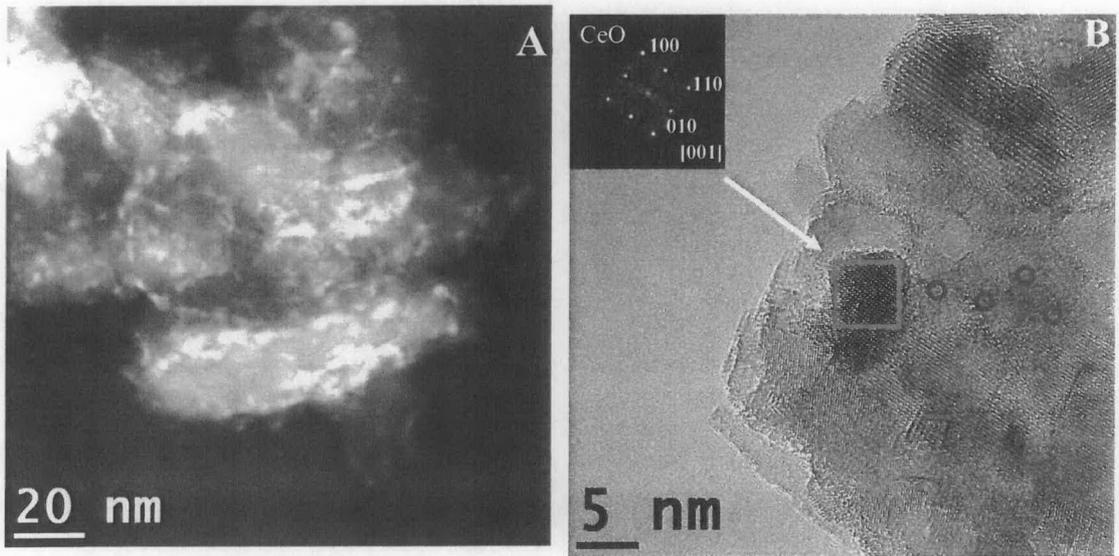


Figura 11



- ②① N.º solicitud: 201300756
②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.08.2013
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
X	M. P. YESTE et al., "Rational design of nanostructured, noble metal free, ceria-zirconia catalysts with outstanding low temperature oxygen storage capacity", J. Mater. Chem., 2013 [disponible en línea 12-02-2013], vol. 1, páginas 4836-4844	1-4,8,9,11-14, 19-23
X	M. LOPEZ-HARO et al., "Advanced electron microscopy investigation of ceria-zirconia-based catalysts" ChemCatChem, 2011, vol. 3, nº 6, páginas 1015-1027	1-4,8,9,11-14, 19-23
X	M. YANG et al., "CH ₄ -CO ₂ reforming to syngas over Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ /MgO catalysts: Modification of support using ion exchange resin method", J. Nat. Gas Chem., 2012, vol. 21, páginas 76-82	1-10,14,17,19, 20,26
X	J. S. YOO et al., "Advanced de-SO _x catalyst: Mixed solid solution spinels with cerium oxide", Appl. Catal. B: Environmental, 1992, vol. 1, nº 3, páginas 169-189	1-7,14-18,20,25
X	US 4367162 A (Y. FUJITANI ET AL.) 04-01-1983, columna 1, líneas 48-68, columna 2, líneas 1-9,23-48, columna 3, líneas 3-8,27-38,50-51, columna 4, líneas 10-23, ejemplo 1, reivindicaciones 1,10-12	1-7,24

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
21.11.2013

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/10 (2006.01)

B01J21/10 (2006.01)

C01G56/00 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01D53/94 (2006.01)

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

B01J, C01G, B01D

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, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.11.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-26	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-26	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	M. P. YESTE et al., J. Mater. Chem., 2013, vol. 1, pgs. 4836-4844	
D02	M. LOPEZ-HARO et al., ChemCatChem, 2011, vol. 3, nº 6, pgs. 1015-1027	
D03	M. YANG et al., J. Nat. Gas Chem., 2012, vol. 21, pgs. 76-82	
D04	J. S. YOO et al., Appl. Catal. B: Environmental, 1992, vol. 1, nº 3, pgs. 169-189	
D05	US 4367162 A (Y. FUJITANI et al.)	04.01.1983

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

La invención se refiere a unos catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio, solo o combinado con otros óxidos metálicos, donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre un soporte. La invención también se refiere al procedimiento de obtención de dichos catalizadores y a su uso en procesos de depuración de gases de escape en motores de combustión, eliminación de hollín en motores diesel y oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales, en procesos redox de eliminación de óxidos de azufre en corrientes gaseosas o condensación oxidativa de hidrocarburos, y finalmente como soportes de una fase activa en reacciones de reformado de hidrocarburos para producir hidrógeno o gas de síntesis.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga unos catalizadores nanoestructurados de óxidos mixtos de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Y}$ que presentan una capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) mejorada con un contenido reducido de óxido de cerio (por debajo del 20%) y en ausencia de metales nobles en su formulación. Los catalizadores se obtienen mediante deposición por el método de impregnación a humedad incipiente de CeO_2 (13-15%) sobre un soporte de nanocristales de ZrO_2 y ZrO_2 combinado con Y (15%), seguido de secado y calcinación en corriente de aire a 500°C durante 1 hora. A continuación se aplica un tratamiento combinado químico-térmico de reducción en atmósfera de hidrógeno a 950°C durante 2 horas seguido de oxidación en corriente de oxígeno a 500°C durante 1 hora (ver página 4837, Parte Experimental y Figura 2). Se consiguen catalizadores en los que la fase activa CeO_2 se encuentra altamente dispersa sobre el soporte nanoestructurado de ZrO_2 y ZrO_2 dopado con Y.

El documento D02 es muy similar al anterior y divulga también catalizadores de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Tb}$ obtenidos por el mismo método que se divulga en D01.

Las características de las reivindicaciones 1-4,8,9,11-14,19-23 ya son conocidas a partir de lo que divulgan los documentos D01 y D02. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se considera nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

La diferencia entre D01 y D02 con el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones dependientes 5-7,10,15-18 radica en que en estos documentos se divulgan catalizadores en los que el óxido de cerio está soportado sobre óxido de circonio, pero el soporte no presenta Mg en su composición como en los catalizadores de la invención. Tampoco en D01 y D02 se menciona específicamente aplicaciones o procesos en los que se utilicen como catalizadores.

El documento D03 divulga unos catalizadores nanoestructurados de $\text{Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ sobre un soporte de MgO con un contenido de 0,8% de Pt, 3,0% de CeO_2 y 3,0% de ZrO_2 , preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente seguido de secado a 120°C y calcinación a 800°C durante 6 horas. Previo a su utilización como catalizadores se someten a reducción en corriente de hidrógeno a 800°C durante 1 hora (ver página 77). En D03 se menciona que se utilizan en procesos de reformado de mezclas $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ para la obtención de gas de síntesis.

El documento D04 divulga un catalizador de CeO_2 impregnado en un soporte mixto de MgO y espinela $\text{MgAl}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (siendo $\text{M}=\text{Fe},\text{V},\text{Cr}$), que se utiliza para la eliminación de compuestos SO_x y NO_x en gases de emisión de procesos FCC. El catalizador $\text{V/Ce/MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ con un 10% de CeO_2 y 1,65% de V se prepara mediante incorporación de un metal de transición en el soporte sólido de espinela por coprecipitación seguido de impregnación a humedad incipiente del precursor de óxido de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, seguido de secado a 132°C y calcinación y reducción con hidrógeno a 732°C (ver página 173).

El documento D05 divulga un catalizador para la reducción de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos procedentes de gases de escape de motores de combustión interna. El catalizador comprende CeO_2 y un metal seleccionado entre Pt, Pd o mezclas de los mismos, sobre un soporte de material refractario (cordierita, mullita, carburo de silicio, α -alúmina) que cuenta con una capa porosa de ZrO_2 combinado con alúmina, espinela $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ y CeO_2 (ver columna 1, línea 67-columna 2, línea 10, columna 2, líneas 23-65, columna 3, líneas 3-8,27-38, ejemplo 1).

En consecuencia, a la vista de lo divulgado en los documentos D03-D05 las características de la invención recogidas en las reivindicaciones 1,5-7,10,14-18,24-26 se considera que no implican novedad ni actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.