(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 548 061**

(21) Número de solicitud: 201400314

(51) Int. CI.:

B01J 23/52 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B01D 53/62 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

10.04.2014

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

13.10.2015

(71) Solicitantes:

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

(72) Inventor/es:

PÉREZ OMIL, José Antonio;
CAUQUI LÓPEZ , Miguel Ángel ;
CALVINO GAMEZ, José Juan;
HERNÁNDEZ GARRIDO, Juan Carlos;
DEL RÍO SÁNCHEZ , Eloy y
HUNGRÍA HERNÁNDEZ , Ana Belén

(54) Título: **Catalizador de oro soportado resistente térmicamente a fenómenos de desactivación bajo condiciones de operación**

(57) Resumen:

Catalizador de oro soportado resistente térmicamente a fenómenos de desactivación bajo condiciones de operación.

La presente invención se refiere a un sistema catalítico de formulación $CeO_2/Au/TiO_2$, obtenido mediante modificación post-síntesis de un catalizador de oro soportado sobre un óxido reducible, en este caso TiO_2.

La interacción entre sus tres componentes produce una mayor actividad catalítica en la reacción utilizada como test (oxidación de CO), pero sobre todo exhibe una mayor estabilidad ante tratamientos en atmósfera de reacción a temperaturas del orden de los 1223 K. La baja estabilidad térmica del oro es considerada en la actualidad como uno de los principales impedimentos para su aplicación comercial en procesos en los que ha demostrado ser activo. El catalizador descrito se presenta en este sentido como una posible solución para superar dichos problemas, haciendo posible el uso del oro también en aplicaciones catalíticas que exijan condiciones térmicas severas.

ES 2 548 061 A1

DESCRIPCIÓN

CATALIZADOR DE ORO SOPORTADO RESISTENTE TERMICAMENTE A FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN BAJO CONDICIONES DE OPERACIÓN.

SECTOR DE LA TÉCNICA

El ámbito de aplicación de la invención es el de las tecnologías catalíticas aplicadas a sectores como la automoción, la petroquímica, la producción limpia de energía (producción de hidrógeno, celdas de combustible) y la industria química en general. Se refiere en concreto al diseño de un catalizador formado por nanoestructuras de oro de elevada resistencia frente a la sinterización, con capacidad por tanto para su aplicación en procesos que requieren temperaturas elevadas de operación, en los que hasta ahora el uso de este metal estaba restringido por su baja estabilidad térmica. A modo de ejemplo, podemos reseñar el enorme interés que tendría la implantación del oro como sustituto del platino en la formulación de los convertidores catalíticos de tres vías (TWC, del inglés *Three-Way Catalyst*) de los motores de combustión interna de última generación, por tratarse el Au de un metal noble menos costoso y más abundante que el Pt.

ESTADO ANTERIOR DE LA TÉCNICA

El oro como catalizador presenta propiedades únicas, principalmente por su capacidad para activar reacciones a temperaturas bajas, incluso por debajo de temperatura ambiente, distinguiéndose así de otros elementos nobles más comunes en formulaciones catalíticas como el platino o el paladio. Este comportamiento singular ha dado lugar en los últimos 30 años a un gran esfuerzo investigador cuyos resultados han

sido plasmados en numerosas patentes y publicaciones científico-técnicas basadas tanto en la síntesis como en las aplicaciones de nano-catalizadores de oro (C.W. Corti et al., Topics in Catalysis. Vol 44, 1-2 (2007) 331-343). Industrias como BASF, Johnson Matthey, Celanese Corp, Toyota, Süd-Chemie, Dow Chemical, Du Pont, Nippon Shokubai, BP plc, AIST, Arco Chemical o el Institut Français du Petrôle se encuentran entre las más activas en este sentido.

El potencial catalítico del oro deriva fundamentalmente de las propiedades de este elemento cuando se encuentra en forma de pequeños agregados de tamaño nanométrico (Bond, G.C. et al, *Catalysis by Gold*; Imperial College Press: London, 2006). En estas condiciones, su comportamiento en muchos procesos en términos de actividad catalítica y selectividad es altamente competitivo frente a las formulaciones actualmente utilizadas para los mismos. Así por ejemplo, diferentes estudios han revelado el excelente comportamiento de catalizadores de oro hacia la oxidación de hidrocarburos, mostrando actividades similares a Pt y Pd, los dos metales más utilizados para esta reacción en los convertidores catalíticos que montan los vehículos automóviles (sistemas TWC) (J.R. Mellor et al. Catalysis Today 72 (2002) 145); Y. Miyake y S.Tsuji, EP 1 043 059 A1 (2000), Toyota Jidosha KK). Otra serie de patentes reclaman igualmente una elevada capacidad del oro para la eliminación de NOx también en gases de escape de vehículos a motor (T. Nakatsuji, H. Shimizu, Y. Kindaichi, M. Sasaki, F. Suganuma y M. Tabata, Japanese Patent 8173768 A, Cosmo oil Co Ltd, Sakai KK, 1996); WO Patent 9832524 A (1998), AngloAmerican Res Lab Pty Ltd). El mayor problema de los catalizadores de oro para su aplicación comercial en procesos como los anteriormente comentados radica no obstante en su reducida estabilidad térmica. En efecto, debido a su punto de fusión (1337 K), relativamente bajo en comparación con otros metales nobles (Pd: 1828 K, Pt: 2041 K), el oro sufre un proceso de sinterización severa a

temperaturas por encima incluso de los 473 K. La sinterización consiste en la transformación de las nanopartículas iniciales en agregados de mayor tamaño, normalmente inactivos desde un punto de vista catalítico, provocando con ello la desactivación del material. Es por ello por lo que el uso de catalizadores de oro está restringido en el caso de reacciones como las anteriores (TWC), en las que es necesario someter al catalizador a temperaturas elevadas, propias de los motores de combustión, con frecuencia por encima de los 1200 K.

En aquellas aplicaciones en las que los catalizadores de oro presentan alta eficiencia a baja temperatura, donde en principio la sinterización no representa un problema grave, la desactivación de los mismos tiene un origen químico. Así por ejemplo, se sabe que en reacciones relacionadas con la producción limpia de hidrógeno (para su uso en celdas de combustible), como la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS: Water gas shift, $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$), o la de oxidación selectiva de CO en presencia de exceso de hidrógeno (PROX: Preferential Oxidation, $CO + O_2 + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2$), los catalizadores de oro soportado sobre óxidos reducibles presentan una extraordinaria actividad, fundamentalmente cuando se preparan mediante las técnicas conocidas como Precipitación-Deposición (DP), ver Figura 1. El comportamiento de estos sistemas es igualmente destacable en la oxidación de CO ($CO + O_2 \rightarrow CO_2$), reacción estrechamente relacionada con las anteriores (*Method for the Production of Ultra-fine Gold Particles immobilized on a metal oxide US4839327 (A) – 1989-06-13*, Bond, G.C. et al. *Catalysis by Gold*; Imperial College Press: London, 2006). Sin embargo, en todos estos procesos el oro sufre una importante desactivación por adsorción sobre su superficie de subproductos de reacción, como carbonatos, bicarbonatos, formiatos y carboxilatos, afectando de forma notable la durabilidad del catalizador. Esta adsorción, no obstante, suele tener carácter reversible, por lo que sería posible una

regeneración del catalizador sometiéndolo a procesos de calentamiento a temperatura moderada (700-900K) en atmósfera generalmente oxidante. Conseguir un sistema térmicamente estable sería por tanto deseable también en este caso, no ya para aumentar la durabilidad del mismo en condiciones de reacción, sino para permitir su regeneración mediante los protocolos térmicos antes comentados.

De acuerdo con lo anterior, podemos afirmar que la obtención de sistemas altamente dispersos con suficiente resistencia ante los procesos de sinterización por efecto de la temperatura se constituye en la actualidad en una de las principales limitaciones para el desarrollo de soluciones catalíticas eficientes y estables basadas en oro.

En este sentido, las aproximaciones más utilizadas para superar esta barrera consisten en el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas capaces de proporcionar sistemas donde el oro se encuentre altamente disperso, con tamaños de partículas nanométricas, y mostrando una interacción fuerte con el soporte, al objeto de evitar los fenómenos de sinterización. Para lo primero se recurre a procedimientos de síntesis por lo general complejos, incluyendo incluso el uso de láser (Patente CN 101574654 A). Para lo segundo, la adecuada elección del tipo de soporte parece ser el elemento de control más importante. Johnson Matthey patentó un catalizador de oro soportado sobre CeO_2-ZrO_2, capaz de mantener una elevada actividad en la reacción de WGS en el rango de temperatura 373-573K (WO Patent 087656 A1, 2005).

Frente a este tipo de aproximaciones ya existentes, la presente invención representa una variante en tanto y en cuanto no implica una metodología sintética compleja, ni siquiera la necesidad de un soporte de composición específica. En su lugar, se propone partir de un catalizador de oro soportado obtenido mediante una síntesis convencional, para a continuación, y mediante una modificación post-síntesis del mismo,

obtener un producto con mejores prestaciones que el de partida, no sólo en términos de actividad (se ha ensayado en la reacción de oxidación de CO) sino, fundamentalmente, de estabilidad frente a la temperatura bajo condiciones de operación.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención se produce a partir de la preparación de un sistema formado por una capa de CeO_2 sobre un catalizador previamente sintetizado y constituido por nanopartículas de oro sobre un óxido reducible empleado como soporte, en este caso TiO_2. Se obtiene de esta manera un sistema ternario $CeO_2/Au/TiO_2$. El CeO_2 se deposita sobre el Au/TiO_2 mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente con un doble objetivo: (1) atrapar las partículas de oro metálico impidiendo su movilidad sobre la superficie del TiO_2, al objeto de minimizar los problemas de sinterización al ser expuestas a temperaturas elevadas y (2) aprovechar la interacción CeO_2-Au para mejorar el comportamiento del oro en procesos de oxidación. Se podría decir en este sentido que el CeO_2 desempeñaría un doble efecto promotor sobre el oro: geométrico (anclaje) y electrónico (mejora propiedades redox).

La estrategia experimental empleada se describe a continuación. En primer lugar, se establecen las condiciones más apropiadas para llevar a cabo el proceso de impregnación (ver Figura 2). Para establecer los dos requisitos fundamentales de esta metodología, homogeneidad y máxima dispersión de la fase impregnada, se selecciona en primer lugar la concentración apropiada de la disolución acuosa del precursor de nitrato de cerio que permite alcanzar la carga deseada en el material de Au/TiO_2 de partida, cumpliendo así con el requisito del mojado incipiente del total de la superficie de la muestra (función de la cantidad de soporte a

impregnar y de las propiedades texturales del mismo: área superficial externa y contenido en poros). Para este propósito, se realizó una estimación basada en un modelo teórico en el que se consideró, por una parte, la masa (1 g) y la superficie BET (50 $m^2 \cdot g^{-1}$) del material de partida, y por otra la configuración de planos estadísticamente de mayor probabilidad. En función del parámetro DC (*Density Capacity*) establecido para el ión Ce(IV), que corresponde a 7.5 iones$\cdot nm^{-2}$, la carga en % en peso (p/p) del precursor de cerio fue, como se describe en detalle en el siguiente apartado, ligeramente superior al 5%, que corresponde de forma aproximada a la mitad de una monocapa perfecta de CeO_2 sobre la superficie del Au/TiO_2. En estas condiciones, el precursor depositado evoluciona hacia una fase con elevada dispersión. Una vez realizada la impregnación con la disolución adecuadamente preparada, el precursor catalítico se somete a las etapas comunes de lavado, filtrado, secado en estufa y posterior pretratamiento químico-térmico de limpieza/activación por calentamiento en atmósfera oxidante, obteniéndose de esta manera el producto final objeto de esta patente.

Para evaluar el comportamiento de este producto en términos de actividad y resistencia a la desactivación se ha utilizado la reacción de oxidación de CO, ampliamente estudiada sobre catalizadores de Au (Bond, G.C. et al. en el capítulo 6 de *Catalysis by Gold, Catalytic Science Series Vol. 6, Imperial College Press*, Londres, 2006). Entre las razones que justifican la elección de esta reacción cabe señalar su estrecha relación con los procesos WGSR y PROX, los cuales, como se ha indicado con anterioridad, presentan un elevado interés dentro de las tecnologías de obtención de hidrógeno puro para su uso en celdas de combustible. Se han registrado curvas *conversión de CO-temperatura* para la muestra Au/TiO_2 y para el producto resultante de su modificación con CeO_2. Como medida de la actividad catalítica en cada uno de los ensayos se ha utilizado la llamada temperatura de *ligth-off*. Este valor se

corresponde con la temperatura necesaria para alcanzar un determinado nivel de conversión bajo unas determinadas condiciones de reacción, de manera que un sistema será tanto más activo cuanto menor sea su temperatura de *light-off* para un valor de conversión determinado (Yao, Y.Y. en *Journal of Catalysis*; vol. 87, pág. 152-162, 1984). En nuestro caso se han medido los valores T_{50} y T_{100}, temperaturas de *light-off* para conversiones del 50% y 100%, respectivamente.

Para estudiar la resistencia a la desactivación, cada muestra fue sometida a una serie de ensayos de reacción consecutivos, de manera que en cada uno de estos ensayos la temperatura máxima fue aumentando al objeto de forzar la sinterización de la fase metálica. En concreto, cada serie o ciclo consistió en 5 ensayos con una temperatura final de 523 K, 623 K, 773 K, 973 K y 1223 K, respectivamente. La Figura 3 recoge el programa completo de temperatura para cada ciclo.

Pasando a los resultados que sustentan la invención, en la Figura 4 y 5 se recogen las curvas de conversión-temperatura registradas para cada uno de los ciclos de oxidación de CO a los que se sometieron los catalizadores $CeO_2/Au/TiO_2$ y Au/TiO_2. La Tabla 1 por su parte recoge las temperaturas de *light-off* (T_{50} y T_{100}) obtenidas en cada ensayo. Se incluyen también los incrementos de cada uno de estos valores con cada ciclo de reacción (ΔT_{50} y ΔT_{100}). Este parámetro nos permite evaluar de forma más clara el efecto de la temperatura sobre la desactivación de cada muestra.

De acuerdo con los datos de esta tabla, se observa que tras un pre-tratamiento de oxidación a 523 K la actividad del catalizador $CeO_2/Au/TiO_2$ es muy superior a la del sistema Au/TiO_2. Para la primera de ellas obtenemos un valor de conversión de CO del 100% a una temperatura de 362 K, mientras que para la muestra no modificada necesitamos llegar hasta los 500 K para lograr este mismo valor de

conversión. En los sucesivos ciclos, el catalizador modificado (CeO_2/Au/TiO_2) mostró siempre un mejor comportamiento que el no modificado (Au/TiO_2), en términos tanto de T_{50} como, fundamentalmente, de T_{100}. Como resultado más significativo indicar que, tras un tratamiento en la mezcla de reacción ($CO+O_2$) a 1223 K, el catalizador Au/TiO_2 presenta una curva de *light-off* con un perfil atípico (no sinusoidal), sin llegar a alcanzar conversiones del 50% en todo el rango de temperaturas del ensayo, mientras que el objeto de la invención, es decir, el sistema CeO_2/Au/TiO_2 ofrece aún valores de actividad aceptables, con un T_{50} por debajo de los 490 K.

Si analizamos detenidamente la evolución de cada muestra con los sucesivos ciclos de reacción a temperatura creciente podemos observar nuevamente una clara diferencia de comportamiento. Así, el catalizador no modificado con CeO_2 presenta ya un avance importante de la desactivación tras el primer ciclo de reacción. De ello da cuenta el primer valor de ΔT_{100} (115 K), que mediría la pérdida de actividad tras un ensayo en condiciones de reacción a una temperatura, aún moderada, de 523 K. Igualmente significativa es la desactivación que sufre esta muestra tras el ciclo de reacción a 773 K. A partir de esta temperatura pierde su capacidad para convertir el 100% de CO, debido probablemente a la pérdida de centros activos por sinterización de las partículas de oro.

El comportamiento del catalizador modificado es bien distinto. Aun siendo sensible igualmente a los tratamientos a temperaturas elevadas (>973 K), su estabilidad en condiciones de reacción es muy superior. Así, esta muestra presenta una actividad considerable (T_{100}=485 K) incluso después de sufrir un tratamiento térmico a 973 K en condiciones de reacción. Más destacable aún es la capacidad que sigue manteniendo la muestra CeO_2/Au/TiO_2 tras ser sometida durante 1 hora a una temperatura de 1223 K.

Los resultados anteriores nos permiten confirmar la excelente estabilidad térmica en condiciones de reacción de la muestra objeto de esta patente. Sometida a una atmósfera ligeramente oxidante (ver condiciones de reacción en siguiente apartado), y a una temperatura tan elevada como 1223 K, el catalizador sigue mostrando centros activos sobre su superficie. Estos resultados abren por tanto un amplio abanico de posibilidades de uso del oro como catalizador en procesos donde se requieran estas condiciones severas de operación (por ejemplo para convertidores TWC), y al mismo tiempo, permiten pensar en un alargamiento de la vida media de los catalizadores aplicados en condiciones más suaves en las que la desactivación tiene un origen químico, al hacerlos resistentes a los tratamientos térmicos que normalmente se requieren para su regeneración.

Tabla 1. Temperaturas de *light-off* para el 50% (T_{50}) y 100% (T_{100}) de conversión de CO a CO_2.

Catalizador	Tratamiento[1]	T_{50} (K)	T_{100} (K)	ΔT_{50} (K)	ΔT_{100} (K)
$CeO_2/Au/TiO_2$	Preox-523	323	362	-	-
	$CO+O_2$-523	341	383	18	21
	$CO+O_2$-623	341	383	0	0
	$CO+O_2$-773	341	384	0	1
	$CO+O_2$-973	396	485	55	101
	$CO+O_2$-1223	483	735	87	250
Au/TiO_2	Preox-523	334	508	-	-
	$CO+O_2$-523	341	623	7	115
	$CO+O_2$-623	341	736	0	113
	$CO+O_2$-773	362	736	21	0
	$CO+O_2$-973	425	1222	63	486
	$CO+O_2$-1223	1203	-	778	-

[1]Un tratamiento $CO+O_2$-T implica que la muestra ha sido sometida a condiciones de reacción hasta temperatura de T (K), manteniéndose esta temperatura durante 1 hora. (Para más detalle, ver apartado "Modo de realización de la invención").

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema del método DP para la preparación de catalizadores de oro soportado convencionales.

Figura 2. Modificación post-síntesis del material Au/TiO_2 comercial (WGC) mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente del precursor de $Ce(NO_3)_3$.

Figura 3. Protocolo experimental diseñado para el estudio de la desactivación de los catalizadores en sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento a temperaturas crecientes bajo condiciones de oxidación de CO.

Figura 4. Oxidación catalítica de CO sobre el catalizador $CeO_2/Au/TiO_2$. Curvas de light-off registradas después de cada uno de los ciclos de calentamiento/enfriamiento a las temperaturas de reacción que se indican: (a) preoxidación-523 K; (b) 523 K; (c) 623 K; (d) 773 K; (e) 973 K; (f) 1223 K.

Figura 5. Oxidación catalítica de CO sobre el catalizador Au/TiO_2. Curvas de light-off registradas después de cada uno de los ciclos de calentamiento/enfriamiento a las temperaturas de reacción que se indican: (a) preoxidación-523 K; (b) 523 K; (c) 623 K; (d) 773 K; (e) 973 K; (f) 1223 K.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

Se partió de un catalizador comercial sólido Au(1.5%-p/p)/TiO_2 suministrado por el *World Gold Council* (WGC) en forma de polvo, y sintetizado por los proveedores por el método de Deposición-Precipitación (Fig. 1). La modificación post-síntesis de este catalizador se ha llevado a cabo en nuestro laboratorio mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente (IHI) (Fig. 2). Como precursor de cerio se ha empleado nitrato de cerio (III), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, suministrado en forma sólida por *Alfa Aesar* (*Johnson-Matthey Company*). De acuerdo con las especificaciones suministradas por el fabricante, el nitrato de cerio (III) presenta una pureza del 99.5%. En base a estas especificaciones, se preparó una disolución acuosa del precursor metálico de $Ce(NO_3)_3$, procediendo seguidamente a la etapa de impregnación necesaria para obtener una carga de CeO_2, en peso del catalizador, del 5.4%. La disolución acuosa de nitrato de cerio (III) se preparó disolviendo 0.68 g de la sal en un matraz aforado de 5 mL, es decir se utilizó una disolución impregnante que contenía 0.22 g de Ce (III) por litro. La impregnación se llevó a cabo añadiendo gota a gota el volumen de la disolución acuosa preparada (1 ml por gramo del catalizador de Au/TiO_2, de acuerdo con el valor de mojado a humedad incipiente determinado experimentalmente en pruebas previas para este material de partida utilizado (S_{BET} = 50 $m^2 \cdot g^{-1}$), y la carga en cerio deseada) a 1 gramo de Au/TiO_2 contenido en un vaso de precipitados en continua agitación mediante la ayuda de una varilla de vidrio. El sólido resultante así preparado se seca en estufa durante 12 horas a 373 K, y a continuación se muele y tamiza (125 µm). Finalmente, el precursor metálico se descompone por medio de un tratamiento de activación al que se sometió la muestra bajo un programa lineal de calentamiento a 10 $K \cdot min^{-1}$ hasta 673 K en horno, temperatura a la que se mantiene durante 1 hora, bajo flujo de O_2(5% v/v)/He. El catalizador así preparado se denomina CeO_2/Au/TiO_2.

Como se ha mencionado anteriormente, la reacción utilizada para evaluar el comportamiento de los catalizadores ha sido la oxidación de CO. Las condiciones de reacción en las que se llevaron a cabo estos ensayos experimentales son las siguientes. Se empleó una masa de catalizador de 25 mg mezclado en 100 mg de cuarzo molido (material inerte usado como diluyente), una mezcla de reacción constituida por 1% en volumen de CO, 0.6% en volumen de O_2, y el resto hasta completar el 100% de He. Se ha utilizado por tanto una relación molar $CO:O_2$ 1:0.6 (P_{CO} = 9,8 mbar, P_{O2} = 6,1 mbar), muy superior a la 1:20, habitualmente empleada para evaluar el comportamiento de los catalizadores de Au bajo condiciones menos exigentes. El flujo total de reactivos fue de 100 $cm^3 \cdot min^{-1}$, resultando una velocidad espacial de 240.000 $cm^3/h \cdot g$. El diámetro de las partículas de cuarzo utilizadas como diluyente (inerte) del catalizador fue inferior a 100 µm, lo que permite evitar la posible generación de puntos calientes y/o gradientes de temperatura dentro del propio lecho catalítico. Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica, usando un reactor de cuarzo de lecho fijo, en forma de U. El diámetro interno del reactor fue de 7 mm y la altura del lecho catalítico de 4 mm. Como paso previo a los ensayos catalíticos, durante 30 min, la mezcla de reacción se hizo llegar directamente hasta un analizador, sin pasar por el reactor, que estuvo alimentado durante este tiempo con un flujo de He puro. De esta forma, se permitió la estabilización de las señales, y se obtuvieron datos analíticos de la mezcla de reacción, a conversión cero, inmediatamente antes de iniciar el experimento. Esta rutina de trabajo fue posible gracias a un sistema de *by pass* que incluía una válvula de cuatro vías situada por delante del reactor, a escasa distancia de éste. Los caudales de gases fueron ajustados mediante una caja mezcladora de gases, gracias a la cual fue posible preparar la composición adecuada de los gases reaccionantes (*Air Liquide España S.A*) a través de una serie de controladores de flujo másicos (*Bronkhorst High-Tech*). El dispositivo experimental se completa con un sistema para

el análisis de los gases generados en el reactor. Dicho analizador está constituido por un espectrómetro de masas por componentes de la marca *Pfeiffer*, modelo QME-200 D-35614, conectado a un capilar de cuarzo termostatizado cuya terminación se sitúa a escasos centímetros de la salida del reactor. El control del espectrómetro de masas, y de su sistema de adquisición y procesado de los datos se llevó a cabo mediante un ordenador en el que se había instalado el correspondiente *software*, QUADSTAR 32- Bit, desarrollado por el fabricante del espectrómetro.

Finalmente, la actividad catalítica de las muestras se estudió a partir de las medidas de conversión del CO en la corriente de alimentación transformado a CO_2 en función de la temperatura del reactor, denominadas comúnmente curvas de conversión-temperatura (*Light-off*). Para ello, se emplearon programas lineales de calentamiento (10 $K \cdot min^{-1}$) desde temperatura ambiente hasta 1223 K haciendo uso de un horno con control de temperatura a partir de un controlador Minicor modelo ND-41.

A través de esta reacción, se han llevado a cabo los estudios de estabilidad. Concretamente, se ha evaluado la influencia de la temperatura bajo condiciones de reacción sobre la actividad de la muestra para diferenciar entre los distintos comportamientos frente a la desactivación (irreversible). Algunas de las causas atribuidas al mayor efecto de la mezcla de reacción en la sinterización se relaciona, por un lado, con la coexistencia de las especies $CO/O_2/CO_2$, y por otro, con la fuerte exotermicidad de la reacción de oxidación de CO (ΔH_r^0=283 kJ/mol), que pudiera provocar un aumento considerable de la temperatura del lecho catalítico, observado incluso a temperatura ambiente. En este respecto, el procedimiento seguido para el estudio de la estabilidad del catalizador objeto de la presente Memoria, y de su referencia de Au/TiO_2, frente a la desactivación térmica en condiciones de reacción consistió en la aplicación de sucesivos ciclos (anillos) de calentamiento/enfriamiento bajo mezcla de reacción, en los que se aumentó de forma progresiva la

temperatura máxima del ensayo. Como puede observarse en la Figura 3, las temperaturas máximas de los ciclos fueron 523 K, 623 K, 773 K, 973 K y 1223 K. Estos experimentos se realizaron todos sobre una misma porción de muestra, sometida inicialmente a un pretratamiento oxidante de limpieza de la superficie a 523 K en atmósfera de 5%O_2/He durante 1h. En cada caso, siempre bajo la mezcla de reacción, los catalizadores se mantuvieron a la temperatura máxima del ensayo durante 1h, enfriado a continuación hasta temperatura ambiente. Las sucesivas rampas de calentamiento/enfriamiento se llevaron a cabo, en todos los casos, a una velocidad de 10 $K \cdot min^{-1}$.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de oro soportado resistente térmicamente a fenómenos de desactivación, formado por una capa de CeO_2 sobre un catalizador previamente sintetizado y constituido por nanopartículas de oro sobre un óxido reducible.

2. Catalizador de oro soportado resistente térmicamente a fenómenos de desactivación, según reivindicación 1, en el que el óxido soporte es TiO_2.

3. Catalizador de oro soportado, según reivindicación 1, en el que la concentración en CeO_2 es del 5.4% en peso del catalizador.

4. Componente catalítico compuesto por un catalizador $CeO_2/Au/TiO_2$, según reivindicaciones 1 a 3, depositado sobre un sustrato.

5. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende una etapa de impregnación a humedad incipiente de una capa de CeO_2 sobre un catalizador previamente sintetizado, constituido por nanopartículas de oro sobre un soporte de TiO_2, seguida de la etapa de secado, molienda, tamizado y de la etapa de activación.

6. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador previamente sintetizado del que se parte es Au(1,5%-p/p)/ TiO_2 en forma de polvo.

7. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicación 5, caracterizado porque el precursor de cerio empleado es nitrato de cerio (III), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, suministrado en forma sólida.

8. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicación 7, caracterizado porque la disolución acuosa de nitrato de cerio (III) empleada contiene 0.22 g de Ce (III) por litro.

9. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicación 8, caracterizado porque el depósito de la capa de CeO2 sobre el catalizador previamente sintetizado se realiza mediante impregnación hasta obtener una carga de CeO_2 del 5,4% en peso del catalizador.

10. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicación 5, caracterizado porque la etapa de secado del sólido resultante de la etapa de impregnación se seca en estufa durante 12 horas a 373K, y a continuación se muele y tamiza.

11. Procedimiento de obtención de catalizador de oro soportado, según reivindicación 5, caracterizado porque la etapa de activación de la muestra consiste en un programa lineal de calentamiento a 10 K•min-1 hasta 673 K en horno, temperatura a la que se mantiene durante 1 hora, bajo flujo de O_2(5% v/v)/He.

Precursor
$HAuCl_4$
Soporte
(óxido)
Agente precipitante
(base)
Filtrado, lavado,
secado y
pretratamiento
Catalizador
Au
Au
Au
Au
Au
Soporte
(< 5 nm)

FIGURA 1

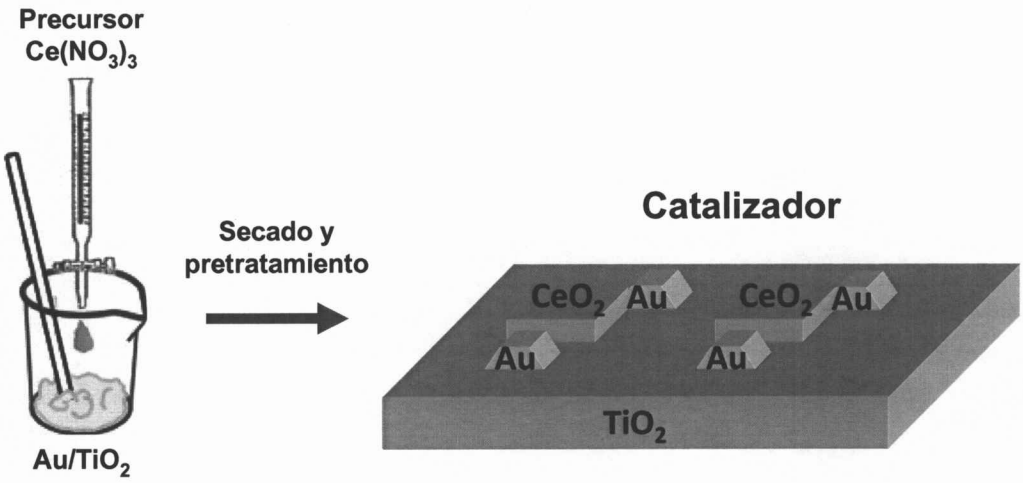
Precursor
$Ce(NO_3)_3$
Au/TiO_2
Secado y
pretratamiento
Catalizador
CeO_2 Au
CeO_2 Au
Au
Au
TiO_2

FIGURA 2

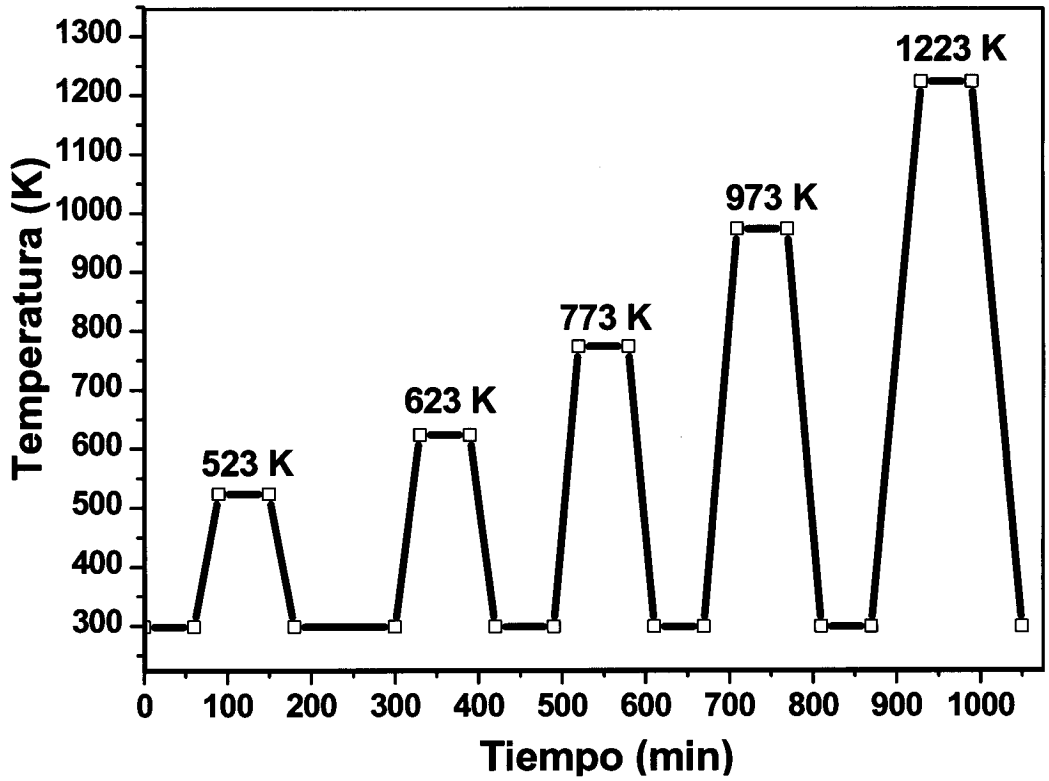
Temperatura (K)
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
523 K
623 K
773 K
973 K
1223 K
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Tiempo (min)

FIGURA 3

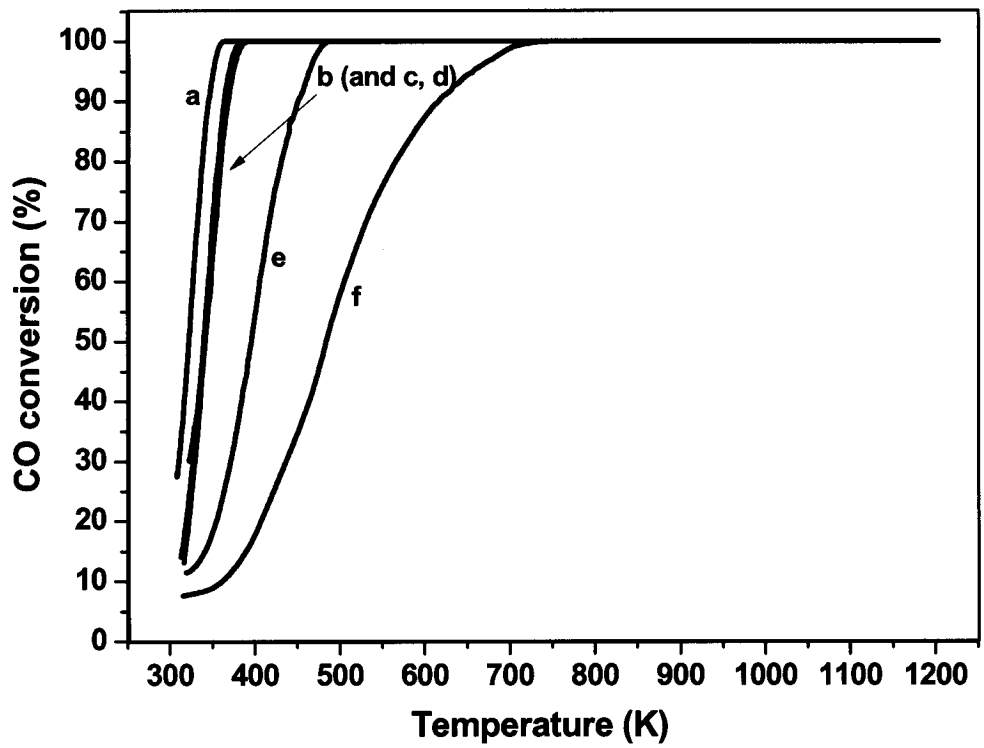
CO conversion (%)
Temperature (K)
a
b (and c, d)
e
f
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200

FIGURA 4

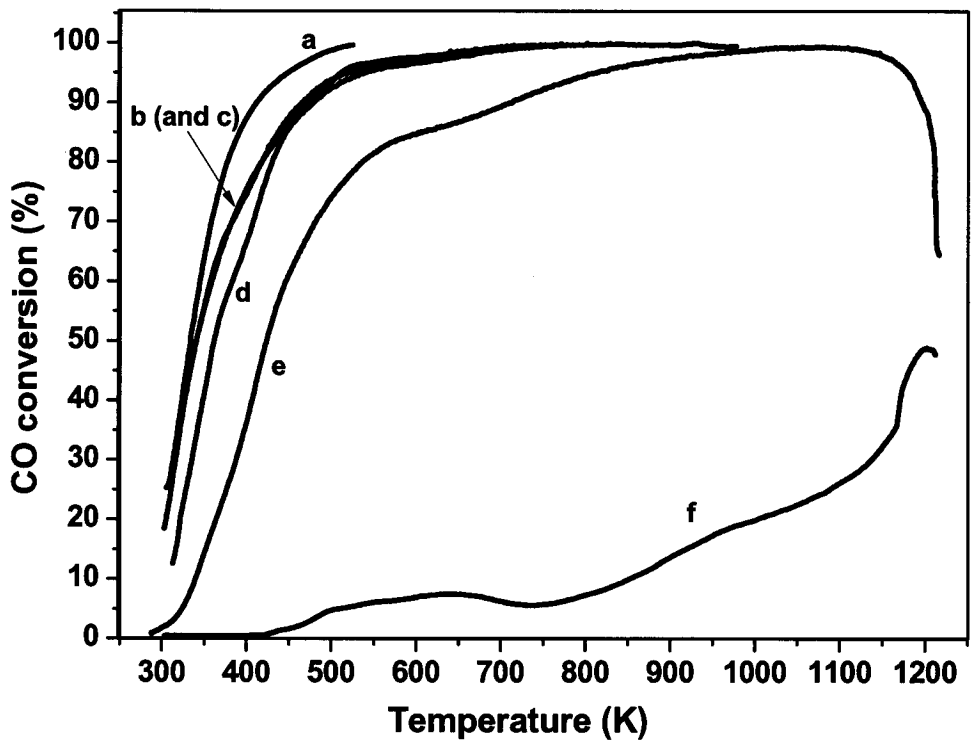
CO conversion (%)
Temperature (K)
a
b (and c)
d
e
f
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200

FIGURA 5

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201400314

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.04.2014

(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	PARK, Joon B., et al. High catalytic activity of Au/CeOx/TiO2 (110) controlled by the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, vol. 106, no 13, p. 4975-4980; Apartado Summary and Conclusions.	1-11
A	YU, Jun, et al. Promoting effects of ceria on the catalytic performance of gold supported on TiO2 for low-temperature CO oxidation. RSC Advances, 18.02.2014 [online], vol. 4, no 33, p. 16985-16991, apartado 2.1.	1-11
A	GUZMÁN, C., et al. Gold Particle Size Determination on Au/TiO2-CeO2 Catalysts by Means of Carbon Monoxide, Hydrogen Chemisorption and Transmission Electron Microscopy. Journal of Nano Research, 2009, vol. 5, p. 13-23; apartado Experimental Section.	1-11
A	MANZOLI, Maela, et al. New gold catalysts supported on mixed ceria-titania oxides for water-gas shift and preferential CO oxidation reactions. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, vol. 91, no 2, p. 213-221; apartado Experimental.	1-11

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	**Examinador**	**Página**
23.10.2014	V. Balmaseda Valencia	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/52 (2006.01)
B01J21/06 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
B01D53/62 (2006.01)

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

B01J, B82Y, 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, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.10.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-11	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-11	**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	PARK, Joon B., et al. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol.106, no 13, p. 4975-4980.	2009
D02	YU, Jun, et al. RSC Advances,vol. 4, no 33, p. 16985-16991.	18-02-2014[online],
D03	GUZMÁN, C., et al. Journal of Nano Research, vol.5, p. 13-23.	2009
D04	MANZOLI, Maela, et al. Reaction. Kinetics and Catalysis Letters, vol. 91, no 2, p. 213-221.	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 es un catalizador de oro formado por una capa de CeO_2 sobre un catalizador previamente sintetizado y constituido por nanopartículas de oro sobre un óxido reducible. Así como su procedimiento de obtención.

En el documento D01 se estudia la actividad catalítica de un catalizador de $Au/CeO_x/TiO_2$ (110) que se obtiene por la codeposición de nanopartículas de oro y óxido de cerio sobre un soporte de óxido de titanio. Se comprueba que dichos catalizadores presentan una actividad catalítica mejorada en reacciones de desplazamiento de gas de agua y de oxidación de CO gracias a las interacciones que se producen a nivel nanométrico en el óxido metálico mixto (Summary and Conlusions).

El documento D02 describe la preparación de un catalizador con un contenido en peso de Ce del 5% que comprende la preparación de un soporte de TiO2 dopado con cerio mediante un procedimiento sol-gel sobre el que se soportan nanopartículas de oro mediante la técnica precipitación-deposición (apartado 2.1).

El documento D03, relativo a la determinación del tamaño de partícula de oro en un catalizador Au/TiO_2-CeO_2, describe un método de preparación del mismo que comprende la síntesis sol-gel de un soporte de TiO_2-CeO_2 con un contenido en CeO_2 del 2.5,5, 7.5 y 10% sobre el que se soportará oro mediante la técnica precipitación-deposición (Experimental Section).

El documento D04 describe un catalizador de oro soportado son un óxido mixto de cerio y titanio que se prepara a través de la deposición-precipitación de oro sobre un soporte de CeO_2-TiO_2 con diferentes contenidos de óxido de cerio y óxido de titanio (20:20 y 50:50). A su vez, se estudia la actividad catalítica de los mismos en reacciones de desplazamiento de gas de agua y de oxidación preferente de CO (Experimental).

Ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un catalizador de $Au/CeO_x/TiO_2$ que comprenda una capa de CeO_2 sobre un catalizador previamente sintetizado de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio. De este modo se mejora su resistencia térmica a fenómenos de desactivación.

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 1-11 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.