

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 747**

21 Número de solicitud: 201300670

51 Int. Cl.:

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

13.07.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.01.2015

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)

C/ Ancha, 16

11001 Cádiz ES

72 Inventor/es:

GATICA CASAS , José Manuel ;

RÍO SÁNCHEZ , Eloy ;

CALVINO GÁMEZ , José Juan;

HERNÁNDEZ GARRIDO , Juan Carlos;

GARCÍA BASALLOTE , Manuel ;

FERNÁNDEZ-TRUJILLO REY , María Jesús ;

PÉREZ OMIL , José Antonio;

CAUQUI LÓPEZ , Miguel Ángel ;

GAONA SOTO , Diana y

BERNAL MÁRQUEZ , Serafín

54 Título: **Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaurico como precursor**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaurico como precursor.

Se basa en el control de la especiación que sufre el precursor de oro por hidrólisis en disolución acuosa, mediante el control del pH, con el objetivo de minimizar la concentración de especies ricas en cloro ($[AuCl_4]^-$) y hacer mayor la de especies con menor cantidad de cloro ($[AuCl_2(OH)_2]^-$).

Este procedimiento permite obtener catalizadores de oro soportado con alta dispersión metálica (tamaño de partícula promedio inferior a 1 nm y dispersión mayor de 80%) mediante técnicas simples de impregnación a humedad incipiente, a temperatura ambiente, con un alto grado de aprovechamiento del metal (92%) a partir de $HAuCl_4$ comercial, y fácilmente escalables en cuanto a la cantidad a preparar.

ES 2 526 747 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO DE ELEVADA CARGA y ALTA DISPERSIÓN METÁLICA MEDIANTE TÉCNICAS DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE PARTIENDO DE ACIDO
5 **TETRACLOROÁURICO COMO PRECURSOR.**

DOMINIO DE LA TÉCNICA

La invención es de aplicación en el desarrollo comercial de nuevas formas de preparar catalizadores de oro altamente disperso en forma de nano-partículas
10 (tamaño promedio $< 1\text{nm}$) soportadas sobre materiales de diferente naturaleza química y estructural (óxidos de metales de transición y/o de elementos lantánidos, por ejemplo, óxidos de hierro, titanio, cerio, tanto puro o en formulaciones mixtas con zirconio, etc.; sílice; alúmina; carburos; sulfuros; metales de transición o carbón) tanto en forma de polvo como basados en soportes
15 estructurados (por ejemplo, monolitos de tipo panel de abeja, tanto metálicos como cerámicos). Estos materiales se emplean en la actualidad para catálisis heterogénea tanto de reacciones en fase gaseosa (hidrogenación selectiva y oxidación selectiva) como en fase líquida (oxidación, hidrogenación, desoxigenación, etc.) en el ámbito de la Química fina, e igualmente, en diferentes
20 tecnologías en el área de la Química medioambiental, así como en procesos de generación de energía utilizando hidrocarburos o compuestos orgánicos oxigenados como combustible.

ESTADO ANTERIOR DE LA TÉCNICA

25 Históricamente, el oro fue considerado catalíticamente inerte (ver, por ejemplo, Hutchings, G.J. et al. en el Capítulo 6 de *Frontiers of Nanoscience*, Vol. 3, Elsevier, 2012) hasta el descubrimiento, por el grupo de M. Haruta, a finales de la década de los ochenta, de su excepcionalmente alta actividad en la oxidación de CO y procesos relacionados como el desplazamiento del gas de agua (*Water Gas*

Shift) a baja temperatura cuando se consigue preparar en forma de nano-partículas soportadas (ver, Haruta, M. et al. en *Chemistry Letters*; vol. 16, pág. 405-408, 1987). A partir de la publicación de este trabajo se ha venido desarrollando un nuevo campo de investigación en torno a las aplicaciones catalíticas del oro disperso soportado, pasando de las decenas de artículos publicados hasta 1985 a más del millar hasta 2009 (ver Haruta, M. et al. en el Capítulo 1 de *Advances in Catalysis*, Vol. 55, Elsevier, 2012). A día de hoy existe un amplio consenso en que la clave para producir catalizadores de oro activos es la obtención de partículas bien dispersas en el intervalo de tamaños en torno a los pocos nanómetros (inferiores a 5 nm). En el caso concreto de la oxidación de CO a baja temperatura, la dependencia de la actividad catalítica es exponencial hasta valores de tamaño de partícula promedio de 4 nm y prácticamente despreciable para partículas de mayor tamaño (ver, por ejemplo, Haruta, M. en *Gold Bulletin*, vol. 37(1-2), pág. 27-36, 2004). De esta forma, el control sobre los métodos de preparación empleados y las condiciones experimentales de síntesis utilizadas son esenciales para la obtención de catalizadores de oro de altas prestaciones.

El método tradicionalmente utilizado para preparar catalizadores de metal noble soportado es el basado en la impregnación, con una disolución (típicamente acuosa) del precursor metálico (frecuentemente una sal), del material utilizado como soporte. Dependiendo de que se emplee la cantidad justa de disolución precursora para el llenado de los poros del soporte y mojado de la superficie o un exceso de la misma, se tienen los métodos de impregnación a humedad incipiente (IHI) o impregnación (IMP), respectivamente. En razón de la carga metálica que se pretenda depositar (típicamente en el intervalo 1-3% p/p) y el volumen necesariamente pequeño de disolución a emplear (menor cuanto menor sea la superficie específica del soporte a impregnar), la concentración de la disolución precursora es usualmente elevada (típicamente en el orden de las unidades o décimas de unidad en moles por litro). En cualquier caso, la muestra, tras la etapa de impregnación, se somete a secado para la eliminación del agua por evaporación, y finalmente a tratamiento térmico en la atmósfera adecuada (inerte, oxidante o reductora) para la transformación del precursor y generación de la fase

metálica catalíticamente activa (en estado oxidado o reducido). Adicionalmente, deben incluirse, si fuera necesario, etapas previas de lavado para eliminar especies introducidas con el precursor metálico que pudieran actuar como venenos, en el que caso de que el tratamiento térmico no cumpliera también esta función. Este método simple ha permitido la preparación de catalizadores de metales nobles como rodio, platino y paladio soportados sobre muy diversos materiales (típicamente, óxidos de metales de transición, alúmina, y sílice). No obstante, hay que establecer claramente que este método no es aplicable a la preparación de catalizadores de oro soportado cuando se emplea una disolución acuosa de HAuCl_4 como precursora de este metal (ver, por ejemplo, Haruta, M. et al. en el Capítulo 1 de *Advances in Catalysis*, Vol. 55, Elsevier, 2012; o por ejemplo, Bond, G.C. et al. en el capítulo 4 de *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series Vol. 6, Imperial College Press, Londres, 2006). El problema radica en que el cloro favorece la aglomeración de las especies de oro, bien durante la misma etapa de impregnación, bien en la etapa final de tratamiento térmico, generando catalizadores con elevado tamaño de partícula metálica (muy baja dispersión). Los métodos IMP o IHI sólo han podido conducir a catalizadores de oro con aceptable dispersión en el caso de utilizar precursores de oro libres de cloro: $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$, $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, y $[\text{NEt}_4][\text{AuFe}_4(\text{CO})_{16}]$ (ver, por ejemplo, Haruta, M. et al. en el Capítulo 1 de *Advances in Catalysis*, Vol. 55, Elsevier, 2012). Todos estos precursores tienen, frente al ácido tetracloroáurico, HAuCl_4 , una serie de desventajas en relación con su elevado coste, disponibilidad, carácter tóxico, y/o necesidad de manipulación en condiciones inertes por razón de su reactividad.

Siempre que conduzcan a buenos resultados, los métodos basados en las técnicas de impregnación son los preferidos por cuanto: permiten la obtención de catalizadores prácticamente a cualquier escala de cantidad; son adecuados para soportes en polvo y estructurados; permiten una carga homogénea, controlada y en un intervalo muy amplio de la fase activa; pueden emplearse con precursores metálicos comunes y a temperatura ambiente; y requieren diseños experimentales

muy simples. No obstante, y como se indicó anteriormente, los métodos IMP o IHI utilizando HAuCl_4 como precursor metálico no han permitido preparar catalizadores de oro con la necesaria dispersión metálica hasta el momento.

El método alternativo a los basados en las técnicas de impregnación que
5 permitió la obtención de catalizadores de oro altamente disperso fue desarrollado por el grupo de M. Haruta con base en técnicas de coprecipitación (CP). Se trata de realizar una mezcla homogénea de los precursores (hidróxidos, óxidos, o sales) de oro y del componente metálico del soporte en condiciones controladas de concentración (típicamente 0,1-0,4 mol/l) y temperatura (típicamente 90 °C). Una
10 vez recuperado mediante filtrado, el precursor se transforma, durante una calcinación final (a temperaturas típicamente por encima de 300 °C) en un sistema de nanopartículas de oro fuertemente enlazadas al óxido metálico cristalino correspondiente (típicamente Fe_2O_3 , Co_3O_4 y NiO) (ver, por ejemplo, Haruta, M. en *Gold Bulletin*, vol. 37(1-2), pág. 27-36, 2004). No obstante, este método no
15 permite la deposición de nanopartículas de oro sobre materiales preformados que deban ser utilizados como soportes tal cual. Esta limitación es importante en la medida en que la actividad del catalizador es altamente dependiente de la interacción que se da entre las partículas metálicas y la superficie expuesta del material soporte. La textura del material soporte debe, por tanto, ser optimizada en
20 la mayoría de los casos en una síntesis independiente y previa a la de deposición de la fase activa. En ese sentido cabe señalar que la incorporación de oro disperso a soportes estructurados (por ejemplo, monolitos de tipo panel de abeja) no es posible por este método.

Una alternativa a los métodos CP que permite el uso de materiales soportes
25 preformados conservando la alta dispersión imprescindible en los catalizadores de oro son los métodos de deposición-precipitación (DP). En este caso, se favorece la deposición de especies precursoras de oro del tipo $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ sobre un óxido metálico (típicamente básico) empleado como soporte. En este sentido, cabe señalar nuevamente que, si bien hay disponibles en la actualidad un buen número
30 de compuestos precursores de oro, la disponibilidad, el precio, la posibilidad de su

manejo en condiciones ambiente, y relativamente baja toxicidad convierten al ácido HAuCl_4 en el precursor mayoritariamente utilizado para preparar catalizadores de este metal noble mediante los métodos actualmente disponibles (ver, por ejemplo, Bond, G.C. et al. en el capítulo 4 de *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series Vol. 6, Imperial College Press, Londres, 2006). De esta forma, partiendo de una disolución acuosa de HAuCl_4 (pH en el intervalo 1-2) y utilizando NaOH , Na_2CO_3 , o urea se eleva el pH para conseguir, mediante hidrólisis, especies de oro cargadas negativamente (del tipo $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$) que se adsorben sobre la superficie del óxido soporte cargado positivamente, y finalmente se depositan en forma de precipitados de $\text{Au}(\text{OH})_3$. Un preciso control de la concentración de la disolución empleada (en torno a 10^{-3} mol/l), el pH (en el intervalo comprendido entre 6 y 10), la temperatura (en torno a $60\text{ }^\circ\text{C}$) y la agitación de la suspensión permite la precipitación selectiva del precursor de Au sobre la superficie del óxido y no en el medio líquido. En este caso, antes de las etapas de secado y tratamiento térmico, se debe hacer un lavado que elimine los iones cloro y sodio del medio de síntesis que contiene el precursor catalítico en suspensión. Hay diversas variantes de este método, por ejemplo, la generación de los grupos hidroxilo puede realizarse de forma precisa *in situ* mediante el calentamiento controlado de urea. Este método utilizado a escala de laboratorio, denominado deposición-precipitación con urea (DPU), se caracteriza por tiempos de síntesis significativamente más prolongados (típicamente, de 16 a 24 horas) con respecto a los métodos DP convencionales pero permiten un mejor aprovechamiento de la carga de oro del precursor metálico utilizado. En este sentido, cabe señalar que los principales inconvenientes de los métodos DP son la pérdida de una cantidad significativa de oro, bien porque queda en disolución sin depositarse o porque se elimina durante el lavado, (se estima en un 40% de la cantidad inicial, de acuerdo con Bond, G.C. et al. en el capítulo 4 de *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series Vol. 6, Imperial College Press, Londres, 2006), y que no es aplicable a óxidos soportes con puntos isoeléctricos por debajo de 5 (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, o WO_3) ni a carbón por cuanto la superficie de estos materiales se encuentra cargada negativamente al pH necesario para la generación

de especies adecuadas de oro libres de cloro, repeliéndolas. Igualmente, los diseños de reactores de síntesis disponibles, sólo permiten la obtención de catalizadores en forma de polvo, esto es, no estructurados. A pesar de estas limitaciones, los métodos DP son los utilizados a nivel comercial en la actualidad
5 para la fabricación de catalizadores en polvo de oro disperso soportado.

Con los antecedentes indicados, es de máximo interés el desarrollo de nuevos métodos de preparación de catalizadores de oro disperso en forma de nanopartículas que permita: 1) la obtención de materiales catalíticos con alto grado de homogeneidad y muy alta dispersión metálica, 2) el uso de ácido
10 tetracloroáurico como precursor metálico, 3) el empleo de temperatura ambiente durante la síntesis, 4) minimizar la pérdida de oro durante el filtrado en la etapa de recuperación del precursor catalítico del medio de síntesis o durante el lavado del mismo, 5) su utilización para todo tipo de materiales soportes tanto en forma de polvo como estructurados y 6) permita un fácil escalado en cuanto a la cantidad
15 de catalizador a preparar. El método simple que se describe a continuación, a diferencia de los métodos hasta ahora disponibles, reúne todos estos requisitos.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento que aquí se propone permite la preparación de
20 catalizadores de oro soportado con elevada dispersión metálica y máximo aprovechamiento del contenido en oro del precursor metálico, todo ello, utilizando un método simple que se lleva a cabo a temperatura ambiente. En esencia, se trata de introducir una nueva etapa en el procedimiento habitualmente empleado para la preparación de catalizadores de metales nobles soportados diferentes del oro (Pt,
25 Pd, Rh) por impregnación a humedad incipiente. Este método simple no ha podido ser utilizado hasta el momento para preparar catalizadores de oro soportado por cuanto no permite obtener la necesaria dispersión metálica en el caso particular de este metal noble. El método es el siguiente. Una vez seleccionada la concentración de la disolución precursora, disolución acuosa de HAuCl_4 , que permite alcanzar la
30 carga de oro deseada en el catalizador cumpliendo el requisito del mojado

incipiente del total de la superficie del soporte (función de la cantidad de soporte a impregnar y de las propiedades texturales del mismo: área superficial externa y contenida en poros), se procede al estudio de los equilibrios a que conduce la hidrólisis de la especie $[\text{AuCl}_4]^-$ inicialmente presente. Para ello, se deben

5 construir los diagramas de especiación que proporcionan la concentración relativa de las especies $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$, y $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ en función del pH, a la concentración de la disolución seleccionada. Los diagramas delimitan el intervalo de pH en que se minimiza la concentración de especies ricas en cloro, $[\text{AuCl}_4]^-$ y $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, y se hace mayor la

10 concentración de especies con menor cantidad de cloro, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$. De acuerdo con nuestro procedimiento, el porcentaje de especies $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$, siendo $x+y = 4$, con x menor o igual a 2 debe alcanzar, al menos, un 74% del total de especies de oro en disolución. En esas condiciones, el precursor depositado evoluciona a una fase metálica con elevada dispersión. El

15 uso de disoluciones concentradas de NaOH añadidas a la del ácido tetracloroáurico permite el control efectivo de la especiación del precursor de oro en la disolución con la que se impregnará el soporte, mediante el control del pH. Una vez realizada la impregnación con la disolución adecuadamente preparada de acuerdo con la metodología que aquí se propone, se somete el precursor catalítico

20 a las etapas comunes de lavado, filtrado, secado y activación mediante calentamiento en atmósfera oxidante o reductora. La economía atómica del procedimiento en relación con la cantidad de oro finalmente depositado en el catalizador permite alcanzar valores cercanos al 100% frente a máximos en torno al 60% característico de los métodos convencionales actualmente disponibles para

25 el precursor de oro utilizado (ver, por ejemplo, Bond, G. et al. en *Journal of Catalysis*, vol. 231, pág. 105-114, 2005). Es un ejemplo muy ilustrativo el hecho de que los valores nominal y medido experimentalmente, mediante análisis ICP, del contenido de oro del catalizador estándar Au/TiO₂ distribuido internacionalmente por el World Gold Council son del 3 y 1,58%,

30 respectivamente (ver, por ejemplo, Haruta, M. y Tsubota, S. en *Gold Bulletin*, vol. 36, pág. 24-25, 2003); esto es, en su preparación mediante los métodos

industriales actualmente disponibles se utiliza sólo un 53% del oro presente en el precursor metálico utilizado..

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LAS FIGURAS

5 **Figura 1.** Diagramas de especiación del sistema Au-Cl-H que permiten analizar la hidrólisis de la especie AuCl_4^- en disolución acuosa en función del pH y de la concentración total de oro. Todas las figuras se han construido usando una concentración total de cloro en el sistema igual a cuatro veces la concentración de oro. Se indican los porcentajes que alcanzan, en función del pH, las especies
10 $[\text{AuCl}_4^-]$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})^-]$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-]$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3^-]$ para disoluciones de concentración inicial 10^{-3} (a), 10^{-2} (b), 10^{-1} (c), y 1 (d) mol/litro.

Figura 2. Diagrama de especiación del sistema Au-Cl-H que permite analizar la hidrólisis de la especie AuCl_4^- en disolución acuosa en función del pH para una
15 concentración total de oro de 0,25 mol/litro. El diagrama se ha construido usando una concentración total de cloro en el sistema igual a cuatro veces la concentración de oro, y en él se indican los porcentajes que alcanzan, en función del pH, las especies $[\text{AuCl}_4^-]$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})^-]$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-]$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3^-]$.

Figura 3. Porcentaje de conversión de CO alcanzado en función de la temperatura para los tres catalizadores aquí preparados: Au/CZ-IHI (A), Au/CZ-DPU (B) y
20 Au/CZ-IHI-CEP (C).

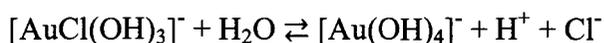
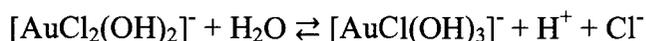
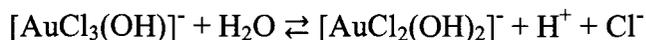
Figura 4. Diagramas de DRX registrados para los tres catalizadores aquí preparados: Au/CZ-IHI-CEP (A), Au/CZ-IHI (B), y Au/CZ-DPU (C). En el *inset* se muestra el intervalo ampliado donde aparece el pico característico de la reflexión correspondiente a los planos (111) del oro metálico

25 **Figura 5.** Imágenes de microscopía HAADF-STEM (1) y distribuciones de tamaños de partícula (2) representativas de los tres catalizadores aquí preparados: Au/CZ-DPU (A), Au/CZ-IHI (B) y Au/CZ-IHI-CEP (C). En las figuras A1 y C1 se marcan las posiciones de nano-partículas de oro mediante flechas.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A modo de ejemplo se explica la preparación de un catalizador, en forma de polvo, de oro soportado sobre óxido mixto de cerio-zirconio ($\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$) que denominaremos Au/CZ, utilizando la técnica de impregnación a humedad
5 incipiente. La metodología que aquí se propone permite la obtención de una disolución acuosa precursora de la fase metálica adecuada, esto es, que conduce a un catalizador con elevada dispersión del metal depositado en superficie, con un tamaño promedio de las partículas de oro menor a 1 nm. Como referencia, se incluye la preparación de dos catalizadores de oro disperso soportado sobre el
10 mismo óxido utilizando: a) el mismo método de impregnación clásico sin aplicar la metodología aquí presentada, y b) el método convencionalmente utilizado para la preparación de catalizadores en polvo basado en la técnica de deposición-precipitación. La explicación incluye la discusión de los resultados de caracterización relativos a la composición, textura, estructura, medida de la
15 dispersión metálica y comportamiento catalítico de los tres catalizadores preparados.

La metodología propuesta se basa en el control de la especiación que sufre el precursor de oro, HAuCl_4 , por hidrólisis en disolución acuosa con el objetivo de minimizar la concentración de especies ricas en cloro (particularmente $[\text{AuCl}_4]^-$ y
20 en menor medida $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$) y hacer mayor la concentración de especies con menor cantidad de cloro (particularmente $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ y en menor medida $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$). La impregnación del soporte con una disolución rica en especies con alto contenido en cloro son las responsables de la formación de complejos lineales $-\text{[Au-Cl-Au]}-$ que, una vez depositados sobre el soporte, conducen a la
25 formación de grandes aglomerados de oro metálico con la consiguiente pérdida de homogeneidad y dispersión de la fase activa. De esta forma, aquí se propone modificar el grado de desplazamiento de los equilibrios de hidrólisis sucesivos del anión $[\text{AuCl}_4]^-$ generado por la disolución del precursor HAuCl_4 para hacer máxima la concentración de especies con menor contenido en cloro, según se
30 muestra a continuación:



5 A partir de la información existente en la bibliografía sobre los equilibrios que se producen a 25°C en disoluciones acuosas de H₂AuCl₄, (ver I.V. Mironov y E.V. Makotchenko, en *Journal Solution Chemistry*; vol. 38, pág. 725-737, 2009) se construyeron las curvas de distribución de especies en función del pH para distintas concentraciones totales de compuesto de oro. Puesto que todo el oro y el
10 cloruro existentes en disolución proceden de H₂AuCl₄, para construir las curvas se consideró en todos los casos que la concentración total de cloro en el sistema es cuatro veces la de oro.

El diagrama de especiación para este sistema es dependiente de la concentración inicial del precursor clorado de oro y del pH (Figura 1). En cuanto
15 al pH, su aumento eleva la concentración de especies con menor contenido en cloro en favor de aquellas con mayor cantidad de grupos hidroxilo. El aumento de la concentración inicial de la especie [AuCl₄]⁻ no modifica apreciablemente la forma de las curvas obtenidas pero si las hace desplazar, en su conjunto, hacia mayores valores de pH; esto es, concentraciones elevadas de partida necesitan pH
20 mayores para favorecer las especies con menor contenido en cloro. En este sentido, cabe destacar que el empleo de las técnicas de impregnación necesita, a menudo, de disoluciones precursoras relativamente concentradas a diferencia de los métodos basados en la coprecipitación y la deposición-precipitación. La información contenida en estos diagramas es clave para determinar el pH de la
25 disolución de ácido tetracloroáurico (inicialmente muy ácida) para obtener un precursor de oro adecuado para la posterior impregnación del soporte, esto es, con una máxima concentración de especies con menor contenido en cloro. En el caso particular del ejemplo que se explica, las características texturales del óxido mixto de cerio-zirconio y el valor de la carga en oro que se ha pretendido obtener, 3%

p/p, aconsejó la utilización de una disolución de concentración inicial de $[\text{AuCl}_4]^-$ en torno a 0,25 mol/litro. De esta forma, y de acuerdo con nuestra metodología, se obtuvo el diagrama de especiación, en función del pH, para esa concentración (Figura 2). Los porcentajes correspondientes a las especies $[\text{AuCl}_4]^-$,
5 $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ y $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ fueron estimados en 100%, 0% y 0%, respectivamente, para pH=1 (pH de la disolución tal cual se prepara); y en 1%, 25% y 74%, respectivamente, para pH=12 (pH al que puede llegarse mediante la adición de una disolución concentrada de sosa). Con estos resultados, una vez establecidas las condiciones de pH de la disolución acuosa del precursor de oro
10 que permiten la obtención de un catalizador con adecuada dispersión metálica por el método de impregnación a humedad incipiente, se procedió a su preparación.

Para la preparación del catalizador de Au/CZ por el método de impregnación que aquí se propone, se mezclaron dos disoluciones acuosas: de la sal de oro comercial $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (obtenida a partir de oro 99,99% puro, Alfa
15 Aesar) de concentración 0,51 mol/litro, y de NaOH (Alfa Aesar, 98% puro) de concentración 2,50 mol/litro, en la proporción 1:1 en volumen. La disolución resultante de pH igual a 12,2 se sometió a envejecimiento (a temperatura ambiente) por 4 horas, siempre sometida a agitación, y con aplicación de ultrasonidos (a razón de ciclos de 5 minutos espaciados 30 minutos entre sí, 8
20 tratamientos en total). El envejecimiento de la disolución y la aplicación de agitación continua y sonicación tienen como objeto adecuarse a la cinética de los equilibrios de hidrólisis, y minimizar la existencia de precipitados $\text{Au}(\text{OH})_3$ que pudieran producirse localmente si aparecieran especies totalmente libres de cloro, respectivamente. La impregnación se llevó a cabo añadiendo gota a gota el
25 volumen adecuado de la disolución así preparada (0,6 ml por gramo de óxido soporte, de acuerdo con el valor de mojado a humedad incipiente determinado experimentalmente en pruebas previas para el óxido soporte utilizado y la carga en oro deseada, 3% p/p) a 2,25 gramos de CZ contenidos en un vaso de precipitados en continua agitación con una varilla de vidrio. El sólido así
30 preparado se lavó repetidamente con agua destilada hasta obtener un resultado negativo de la presencia de cloruros en el agua de lavado mediante ensayos de

precipitación con ion plata. Todas las manipulaciones experimentales indicadas se realizaron en ausencia completa de luz. Una vez seca en estufa durante 12 horas a 100 °C, la muestra se molió y tamizó (125 µm). La activación del catalizador se realizó sometiendo la muestra a 250 °C (1 hora) bajo flujo de O₂(5% v/v)/He. El catalizador así preparado se denominará Au/CZ-IHI-CEP.

Para establecer claramente el resultado al que conduce la técnica de impregnación a humedad incipiente sobre el mismo óxido mixto de cerio-zirconio aquí empleado, pero utilizando directamente la disolución acuosa que resulta del mismo precursor de oro (ácido tetracloroáurico), se preparó el catalizador denominado Au/CZ-IHI. En este caso, se procedió a impregnar 2,25 gramos del óxido soporte, a temperatura ambiente, con una disolución acuosa 0,51 mol/litro de la sal de oro comercial H₂AuCl₄•3H₂O (obtenida a partir de oro 99,99% puro, Alfa Aesar). El pH de la disolución resultó ser igual a 1,03. Se utilizaron 0,6 ml de disolución precursora de oro por gramo de soporte. Nuevamente, el valor de concentración de la disolución precursora se estableció de acuerdo con este último valor y la carga nominal de oro que se deseó alcanzar, 3% p/p. La disolución acuosa se añadió gota a gota sobre el sólido contenido en un vaso de precipitado en continua agitación con una varilla de vidrio. Finalmente, el sólido así preparado se lavó repetidamente con agua destilada hasta resultado negativo en ensayo de cloruros en el agua de lavado. También en este caso, toda la manipulación se realizó en ausencia completa de luz. Una vez seca en estufa durante 12 horas a 100 °C, la muestra se molió y tamizó (125 µm). La activación del catalizador se realizó de la misma forma que en el caso anterior, esto es, sometiendo la muestra a 250 °C (1 hora) bajo flujo de O₂(5% v/v)/He.

Por último, y con el objeto de disponer de una referencia adecuada de la dispersión metálica alcanzada por un catalizador de oro soportado sobre el mismo óxido soporte aquí empleado, se presentan datos de un catalizador Au/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ obtenido mediante el método de deposición-precipitación con urea, método convencionalmente utilizado para preparar catalizadores de oro con una adecuada homogeneidad y dispersión de la fase metálica. Este catalizador se

preparó a partir del mismo precursor metálico, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99,99% puro (Alfa Aesar), como sigue: 50 gramos del óxido soporte se añadieron a 3 litros de una disolución acuosa 5×10^{-3} mol/litro de HAuCl_4 , a temperatura ambiente. Se añadió urea hasta alcanzar una concentración de 0,42 mol/litro. Inmediatamente después, la suspensión se calentó a 80 °C, temperatura que se mantuvo durante 20 horas con agitación vigorosa, en total ausencia de luz. Durante todo este tiempo el pH de la disolución se mantuvo en el intervalo comprendido entre 8,0 y 8,5. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, la suspensión se mantuvo otras 5 horas en agitación. Una vez filtrado, el sólido obtenido se lavó con agua destilada repetidamente para eliminar los aniones cloruros adsorbidos por el sólido. Finalmente, el precursor catalítico se secó en estufa durante 10 horas, a 100 °C, y se molió y tamizó (125 μm). La activación final del precursor catalítico se realizó a 250 °C (1 hora) bajo flujo de O_2 (5% v/v)/He. El catalizador así preparado se denominará Au/CZ-DPU.

La Tabla 1 recoge datos de carga metálica de los catalizadores preparados obtenidos mediante análisis químico por espectroscopía de emisión atómica en plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) usando un equipo Thermo/Iris Intrepid. Es destacable la significativa desviación respecto del valor nominal perseguido (3% p/p) que presenta el catalizador preparado mediante el método de impregnación a humedad incipiente a partir de la disolución del precursor metálico sin control de las especies precursoras (Au/CZ-IHI). El dato obtenido es una evidencia de la presencia de especies de oro que permanecen en la disolución sin interaccionar con las partículas del óxido soporte o con una interacción muy débil. Estas especies, se eliminan durante las etapas de filtración y lavado del sólido. En el caso del catalizador Au/CZ-IHI-CEP la interacción que se produce entre las especies de oro en disolución y las partículas de óxido soporte es lo suficientemente fuerte para depositar la mayor parte del precursor, minimizando la pérdida de oro asociada a la preparación. La carga alcanzada es incluso superior a la que posibilita el método de preparación convencional de deposición-precipitación utilizado para obtener el catalizador Au/CZ-DPU que, de acuerdo con el uso de urea como agente precipitante y el empleo de tiempos de síntesis

muy prolongados, permite un mejor ajuste entre las cargas nominal y real de los catalizadores preparados con metodologías basadas en DP.

TABLA 1. Contenido en oro de los catalizadores de oro soportado sobre óxido de cerio-zirconio ($\text{Au/Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_2$) mediante análisis ICP-AES

Catalizador	Au (% en peso)
Au/CZ-DPU	$2,52 \pm 0,15$
Au/CZ-IHI	$1,55 \pm 0,03$
Au/CZ-IHI-CEP	$2,75 \pm 0,04$

La Tabla 2 recoge los resultados de la caracterización textural de los catalizadores preparados empleando la técnica de fisisorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) empleando un equipo automático Micromeritics modelo Asap 2020C. Para el estudio se emplearon 200 mg de muestra sometidas a un protocolo de desgasificación previo a la medida consistente en el tratamiento bajo alto vacío a $200\text{ }^\circ\text{C}$ mantenido durante 2 horas.

De acuerdo con los datos obtenidos de área superficial específica BET y volumen asociado a la porosidad, puede concluirse que el método de preparación seguido con el catalizador Au/CZ-IHI-CEP no altera significativamente las propiedades texturales de partida del óxido mixto de cerio-zirconio utilizado como soporte.

TABLA 2. Características texturales de los catalizadores de oro y el óxido de cerio-zirconio utilizado como soporte mediante fisisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Catalizador	Area superficial BET (m^2/g)	Volumen de poros (ml/g)	
		Microporos ^a	Total ^b
CZ	67,5	0,003	0,312
Au/CZ-DPU	62,9	0,003	0,295
Au/CZ-IHI	59,2	0,000	0,267
Au/CZ-IHI-CEP	69,9	0,003	0,321

^a Obtenido aplicando el método t-plot

^b Obtenido aplicando el método BJH a la rama de adsorción de la isoterma

Los ensayos catalíticos de oxidación de CO son típicamente utilizados
5 como primera aproximación para obtener información relativa a la dispersión
metálica alcanzada en catalizadores de oro (ver, por ejemplo, Bond, G.C. et al. en
el capítulo 6 de *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series Vol. 6, Imperial
College Press, Londres, 2006). Esto es así por la fuerte dependencia de la
actividad en esta reacción respecto al tamaño de las partículas de oro dispersas
10 (ver, por ejemplo, Haruta, M. en *Gold Bulletin*, vol. 37(1-2), pág. 27-36, 2004).
Para óxidos muy diversos utilizados como soportes, la actividad de los
catalizadores es prácticamente despreciable cuando están constituidos por
partículas de oro cuyos tamaños son superiores a 4 nm, y muestra un significativo
incremento con la disminución del tamaño promedio de partícula metálica para
15 valores por debajo de 4 nm (ver, por ejemplo, López, N. et al. en *Journal of
Catalysis*; vol. 223, pág. 232-235, 2004). De esta forma, los catalizadores
preparados se sometieron a ensayos de actividad catalítica frente a la oxidación de
CO utilizando las siguientes condiciones experimentales. Se emplearon 25 mg de
muestra diluidos en 100 mg de cuarzo molido, para evitar gradientes de
20 temperatura en el lecho catalítico, alojados en un reactor de cuarzo en forma de
“U” operando a presión ambiente. La alimentación gaseosa del reactor consistió
en una mezcla CO:O₂ en proporción molar = 1:0,6 con balance de gas inerte, He,
(P_{CO} = 9,8 mbar, P_{O₂} = 6,1 mbar) caracterizada por una velocidad espacial de
240000 cm³ h⁻¹ g⁻¹ y un flujo total de 100 cm³ min⁻¹. Los caudales de gases fueron
25 ajustados empleando controladores máxicos de Bronkhorst. La actividad catalítica
de los catalizadores se estudió a partir de las medidas de conversión del CO en la
corriente de alimentación transformado en CO₂ (único producto de reacción) en
función de la temperatura del reactor. Para ello, se emplearon rampas de
calentamiento (10 °C•min⁻¹) desde -40 °C hasta 140 °C haciendo uso, bien, de un
30 baño termostático con polimetilsiloxano con control electrónico de la temperatura
a partir de un equipo Lauda modelo Proline RP-845 (intervalo de trabajo -40/140

°C), o bien, de un horno con control de temperatura a partir de un controlador Minicor modelo ND-41 (intervalo de trabajo 30/900 °C). El análisis de los productos gaseosos se realizó con un espectrómetro de masas Pfeiffer modelo QME-200D operando con el software Quadstar-32. La Figura 3 recoge el

5 porcentaje de conversión en función de la temperatura para los tres catalizadores aquí presentados. En el intervalo de temperaturas representado, sólo los catalizadores Au/CZ obtenidos mediante los métodos DPU e IHI-CEP presentan actividad. Típicamente se emplean los datos de las temperaturas a las que se alcanzan el 10%, 50% o el 100 % de conversión del reactivo en la alimentación

10 del reactor (T_{10} , T_{50} = temperatura de *light-off* o ignición, y T_{100} , respectivamente) como indicadores cuantitativos simples de la actividad del catalizador de metal noble soportado en las condiciones experimentales del ensayo (ver, por ejemplo, Yao, Y.Y. en *Journal of Catalysis*; vol. 87, pág. 152-162, 1984). En ese sentido, los valores registrados para el catalizador Au/CZ-IHI-CEP (Tabla 3) ponen

15 claramente de manifiesto su mucha mayor actividad catalítica si se compara con el preparado a partir del mismo método pero sin control de las especies precursoras, Au/CZ-IHI (T_{100} de 804 °C); o incluso con el obtenido a partir de la metodología típicamente empleada para obtener catalizadores de oro disperso (T_{100} de 56 °C y 94 °C para Au/CZ-IHI-CEP y Au/CZ-DPU, respectivamente). El registro de un

20 conversión significativa de CO incluso a temperaturas por debajo de la ambiente (10% de conversión a -18 °C para el catalizador Au/CZ-IHI-CEP), es una clara indicación adicional, evidencia química, de la alta dispersión conseguida en la fase metálica del catalizador obtenido con la metodología aquí presentada.

25 **TABLA 3.** Temperaturas a las que se alcanza la conversión de CO indicada en medidas de actividad catalítica sobre los catalizadores de oro soportado sobre óxido de cerio-zirconio

Catalizador	T_{10} (°C) ^a	T_{50} (°C) ^a	T_{100} (°C) ^b
Au/CZ-DPU	-8	29	94
Au/CZ-IHI	349	502	804

^a Temperatura a la que se alcanza el 10% o 50% de la conversión del CO en la alimentación del reactor mediante su transformación a CO₂

^b Menor temperatura a la que se alcanza la conversión completa, 100%, del CO en la alimentación del reactor mediante su transformación a CO₂

5

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica que convencionalmente y de forma general se emplea para la caracterización estructural de materiales sólidos. En el caso concreto de los catalizadores, y particularmente, aquellos de fase metálica dispersa, la DRX se utiliza para la obtención de evidencias relativas al grado de dispersión alcanzado. En ese sentido cabe señalar que la anchura e intensidad de los picos registrados atribuibles a la difracción de los dominios coherentes de difracción sólo son detectables en el caso de partículas de tamaño mayor a 5 nm. Se estudiaron los catalizadores preparados utilizando un instrumento Bruker modelo D8 Advance. Se utilizó la radiación Cu K_α para registrar el intervalo de 2θ comprendido entre 5 y 85 grados a razón de 0,05 ° y 30 segundos por paso. Los diagramas de DRX obtenidos se recogen en la Figura 4. En todos los casos los diagramas están dominados por los picos de difracción característicos de diferentes planos cristalográficos del óxido mixto de cerio-zirconio utilizado como soporte de los catalizadores. No obstante, y de más interés en nuestro caso, en los catalizadores Au/CZ-DPU y Au/CZ-IHI puede apreciarse con claridad el pico en torno a 2θ = 38° característico de los planos (111) del oro metálico con estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*). Esta observación es un claro indicio de la existencia de una fracción significativa de partículas de oro de tamaño superior a los 5 nm en ambas muestras. Por el contrario, en el catalizador Au/CZ IHI-CEP no hay evidencia macroscópica de la existencia de las mismas, por lo que el grado de dispersión metálica de este catalizador debe ser más elevado.

En las dos últimas décadas el desarrollo de técnicas basadas en la microscopía electrónica cada vez más sofisticadas ha posibilitado la detección y el

estudio de la estructura de nano-partículas de oro dispersas. De esta forma, la utilización de estas técnicas se considera hoy día imprescindible si se quiere obtener una adecuada estimación de la dispersión metálica (ver, por ejemplo, Haruta. M. et al. en el capítulo 1 de *Advances in Catalysis*; vol. 55, pág. 1-126, Elsevier, 2012; o Hutchings, G.J. et al. en el Capítulo 6 de *Frontiers of Nanoscience*, Vol. 3, Elsevier, 2012). En nuestro caso, se ha utilizado la técnica de HAADF-STEM (*High-angle anular dark field-Scanning Transmission Electron Microscopy*) trabajando en un microscopio electrónico de barrido-transmisión Jeol modelo 2010F operando a 200 kV. Se empleó una sonda de 0,5 nm que permite la diferenciación de los átomos presentes en el material de acuerdo con la diferencia de número atómico (Au, Z=79; Zr, Z= 40; Ce, Z=58) incluso en el caso de partículas de tamaño menor a 1 nm. El microscopio utilizado dispone, igualmente, de capacidad analítica mediante la sonda de espectroscopia de energía dispersiva X-EDS. Las muestras fueron preparadas depositando una minúscula cantidad de catalizador sobre una rejilla (*grid*) de cobre cubierta con una fina película de carbón micro-agujereado (*holey-carbon*). La Figura 5 recoge algunas imágenes de HAADF-STEM representativas de los catalizadores de este estudio. En el caso de las muestras preparadas mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, hay una diferencia sustancial en la forma en que aparece el oro depositado según se controle, o no, las especies precursoras en la disolución acuosa utilizada en la impregnación. De esta forma, en el catalizador Au/CZ-IHI se puede observar la existencia de agregados filamentosos de Au (confirmado mediante el análisis con X-EDS) de tamaños en el orden de las unidades de micras y partículas en el orden de los centenares de nm. Por el contrario, en el caso del catalizador Au/CZ-IHI-CEP la fase dispersa aparece homogéneamente distribuida por la superficie del óxido soporte en forma de partículas en torno a 1 nm. El tratamiento estadístico de los datos obtenidos ha permitido estimar el tamaño promedio de las partículas de oro de esta última muestra en 0,9 nm, con partículas en el intervalo comprendido entre 0,4 y 1,7 nm (Tabla 4). También se han detectado nano-partículas de oro en el catalizador Au/CZ-DPU, si bien, en este caso, el intervalo se extiende desde 0,7 hasta 6,4 nm, obteniéndose un tamaño

promedio igual a 1,8 nm. A partir de las distribuciones de tamaños de partícula obtenidos en ambos casos, y con la aplicación de la metodología disponible (ver, por ejemplo, López-Haro, M. et al. en *Angew. Chem. Int. Ed.*; vol. 49, pág. 1981-1985, 2010), se obtuvo la dispersión metálica de cada catalizador resultando ser del 84% y 49% para los catalizadores Au/CZ-IHI-CEP y Au/CZ-DPU, respectivamente.

TABLA 4. Parámetros relativos al tamaño de las partículas de oro en los catalizadores de oro soportado sobre óxido de cerio-zirconio obtenidos mediante microscopía HAADF-STEM

Catalizador	Tamaño de partícula promedio (nm)	Intervalo de la distribución de tamaños de partículas (nm)	Dispersión metálica (%) ^a
Au/CZ-DPU	1,3 ± 0.1	0,7– 6,4	49
Au/CZ-IHI	*	*	*
Au/CZ-IHI-CEP	0,9	0,4 – 1,7	84

^a Dato obtenido a partir de un modelo de partícula de geometría semi-cubo-octaédrica

* Imposible de determinar al encontrarse el oro en forma de agregados de tamaño micrométrico

15

El total de resultados de caracterización mostrados claramente demuestran que la metodología aquí presentada permite la preparación de catalizadores de oro soportado con alta dispersión metálica (tamaño de partícula promedio inferior a 1 nm y dispersión mayor de 80 %) y elevada carga metálica (mayor al 1% p/p) mediante técnicas simples de impregnación a humedad incipiente, a temperatura ambiente, utilizando disoluciones acuosas obtenidas a partir de sal de oro comercial H₂AuCl₄ y con un elevado grado de aprovechamiento del metal presente en la disolución precursora.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaurico como precursor, que comprende cada una de las siguientes etapas:
 - a. Mezcla, en proporción 1:1 en volumen, de una disolución acuosa de la sal de oro comercial $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de una disolución acuosa de hidróxido sódico para obtener una disolución de concentración adecuada a la carga en oro deseada y pH óptimo.
 - b. Envejecimiento de la disolución resultante de pH óptimo, a temperatura ambiente durante 4 horas, sometida a agitación y con aplicación de ultrasonidos.
 - c. Impregnación del soporte añadiendo la disolución preparada en el paso b) al soporte del catalizador, con agitación continua.
 - d. Lavado del sólido resultante del paso c) con agua destilada hasta la eliminación de la presencia de cloruros en el agua de lavado.
 - e. Secado del sólido resultante del paso d) durante 12 horas a 100 °C.
 - f. Molido y tamizado del sólido resultante del paso e).
 - g. Activación del catalizador sometiendo la muestra a 250 °C, durante 1 hora bajo un flujo de $\text{O}_2(5\% \text{ v/v})/\text{He}$ o $\text{H}_2(5\% \text{ v/v})/\text{Ar}$.
2. Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaurico como precursor, según reivindicación 1, caracterizado porque el pH óptimo a alcanzar en la disolución acuosa precursora debe obtenerse del diagrama de especiación del oro para la concentración correspondiente,

siendo aquel que proporcione la mínima concentración de las especies ricas en cloro: $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, y una máxima concentración de las especies con menor presencia de cloro: $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$.

- 5 3. Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaúrico como precursor,,según reivindicación 2, caracterizado porque el pH óptimo que debe caracterizar la disolución precursora será aquel que haga
- 10 que el porcentaje de especies $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$, siendo $x+y = 4$, con x menor o igual a 2, alcance al menos un 74% del total de especies de oro en disolución.
- 15 4. Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaúrico como precursor, según reivindicación 3, caracterizado porque la corrección del pH inicial de la disolución precursora de oro de concentración necesaria para alcanzar la carga de oro deseada en el
- 20 catalizador se realiza empleando una base hidroxilada fuerte, típicamente, hidróxido de sodio.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaúrico como precursor, según reivindicación 4, caracterizado porque cuando se emplea un soporte de cerio-zirconio CZ ($\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$) con un volumen de mojado incipiente de 0,6 ml por gramo, comprende cada una de las siguientes etapas:

- 5
- a. Mezcla de una disolución acuosa de la sal de oro comercial $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,51 mol/litro, y de NaOH de concentración 2,50 mol/litro, en la proporción 1:1 en volumen
- b. Envejecimiento de la disolución resultante de pH 12,2, a temperatura ambiente durante 4 horas, sometido a agitación y con aplicación de ultrasonidos.
- 10
- c. Impregnación del soporte añadiendo, gota a gota, 1,35 ml de la disolución preparada (para obtener un catalizador con 3% p/p de oro) a 2,25 gramos de CZ contenidos en un vaso de precipitados en continua agitación con una varilla de vidrio.
- d. Lavado del sólido resultante del paso c) con agua destilada hasta la eliminación de la presencia de cloruros en el agua de lavado.
- e. Secado durante 12 horas a 100 °C.
- f. Molido y tamizado.
- 15
- g. Activación del catalizador sometiendo la muestra a 250 °C, durante 1 hora bajo un flujo de $\text{O}_2(5\% \text{ v/v})/\text{He}$ o $\text{H}_2(5\% \text{ v/v})/\text{Ar}$.
- 20
6. Procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportado de elevada carga y alta dispersión metálica mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroáurico como precursor, según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por un máximo aprovechamiento (no inferior al 90 %) del precursor de oro, ácido tetracloroáurico, empleado.
- 25

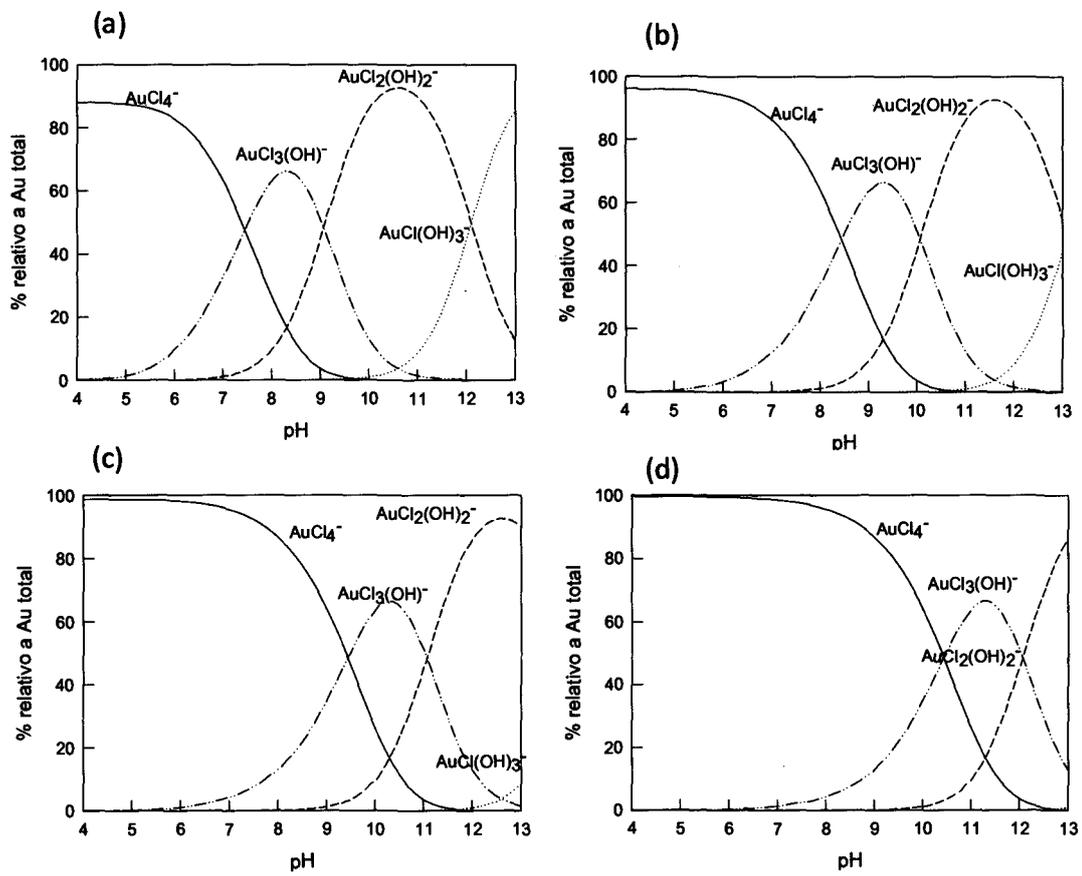


FIG. 1

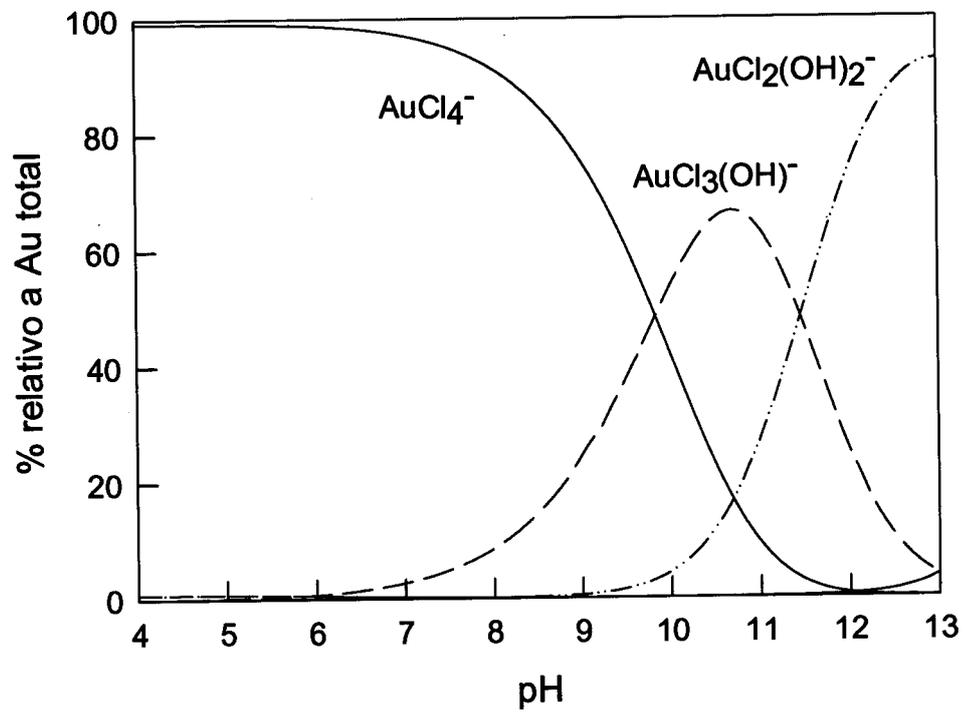


FIG. 2

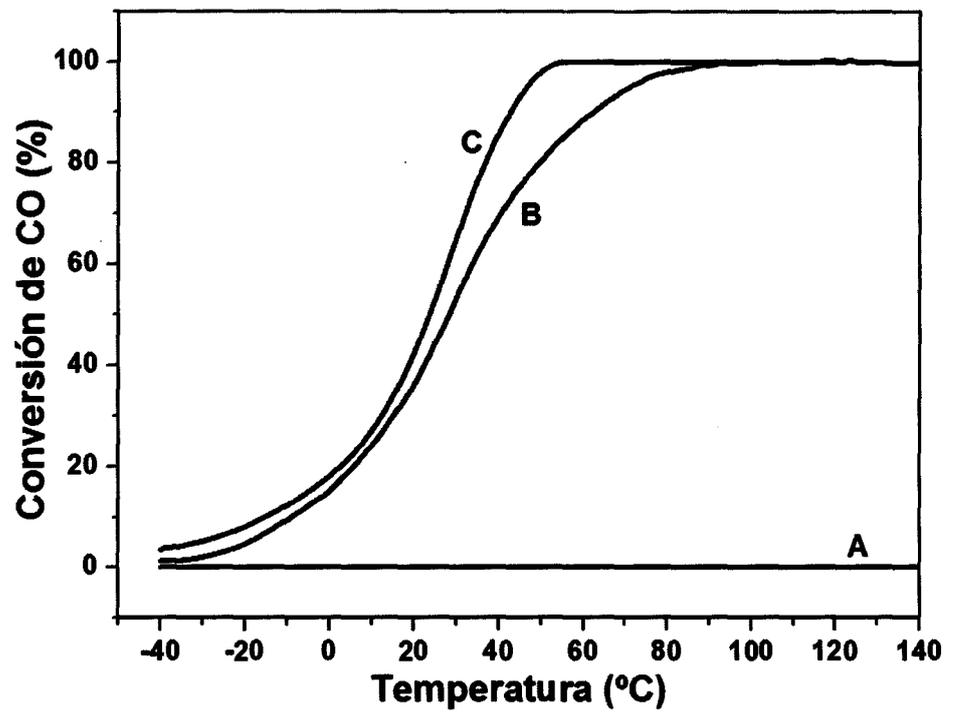


FIG. 3

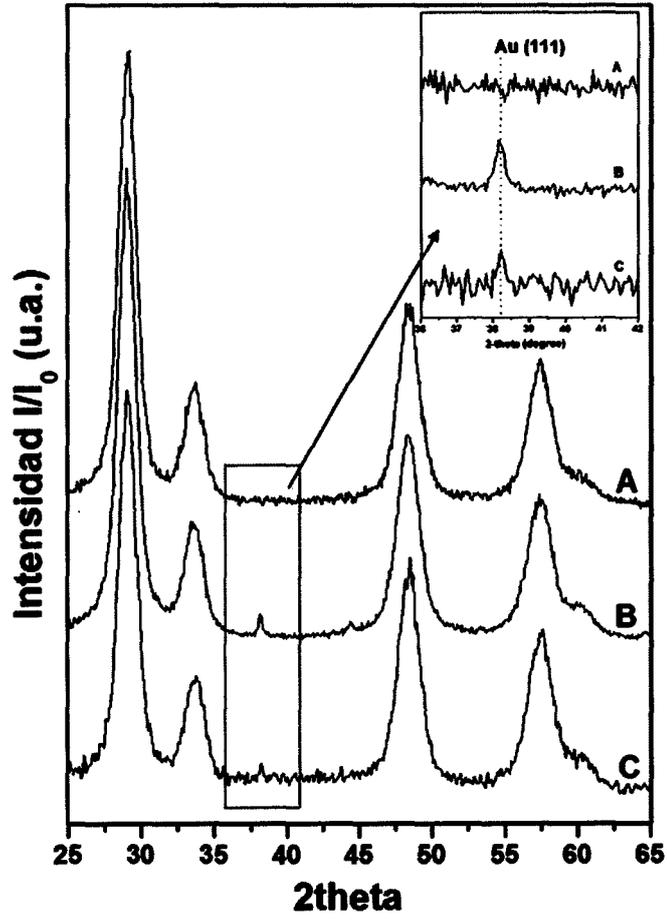


FIG. 4

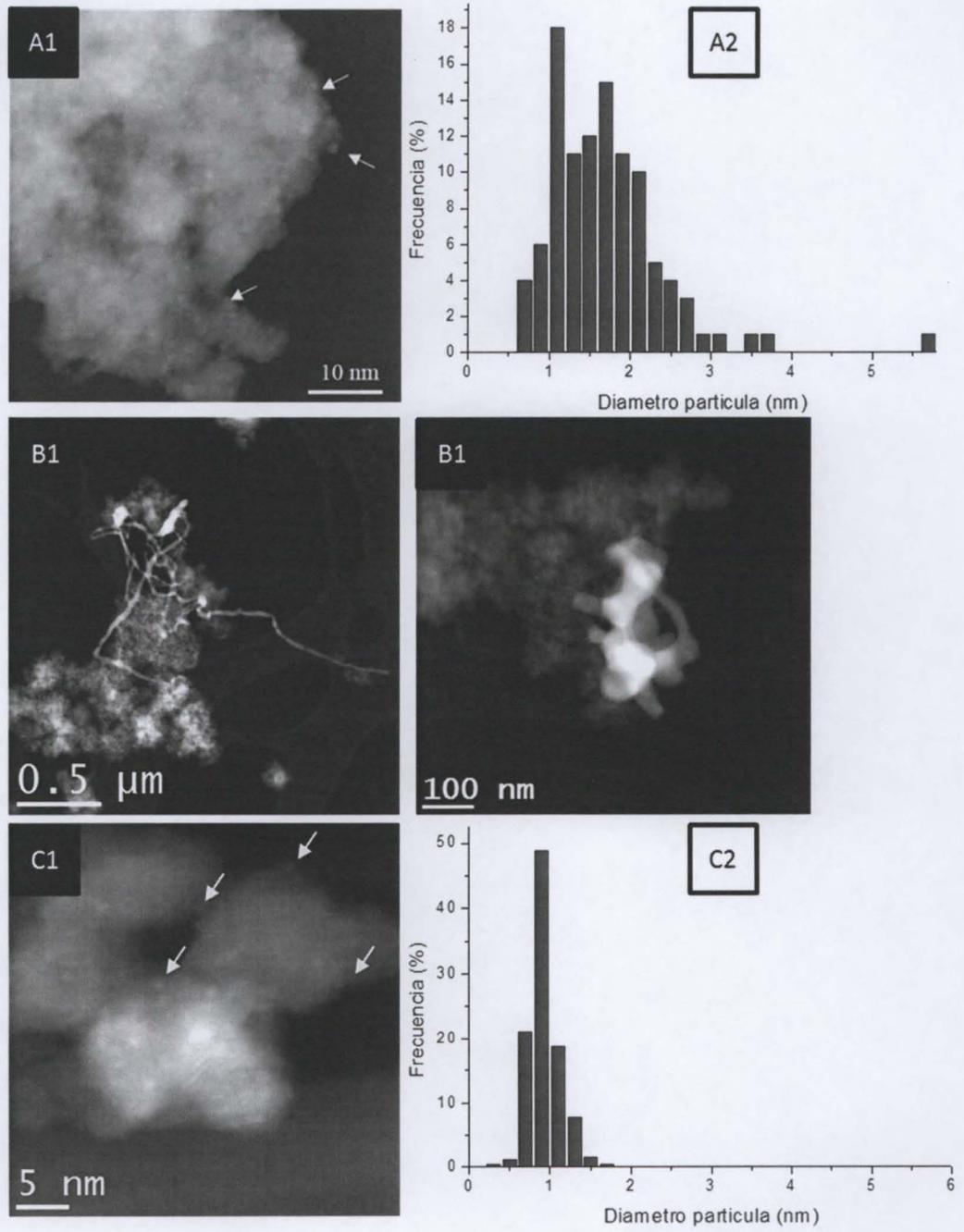


FIG. 5



②① N.º solicitud: 201300670

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.2013

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	WO 2006003450 A1 (UNIV READING et al.) 12.01.2006, ejemplo.	1-6
A	MOREAU F et al., Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. JOURNAL OF CATALYSIS, 20050401 ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US 01.04.2005 VOL: 231 No: 1 Págs: 105-114 ISSN 0021-9517 Doi: doi:10.1016/j.jcat.2005.01.030. Apartado: "Experimental" y Fig. 1.	1-6
A	BAATZ C et al. New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method. JOURNAL OF CATALYSIS, 20080815 ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US 15.08.2008 VOL: 258 No: 1 Págs: 165-169 ISSN 0021-9517 Doi: doi:10.1016/j.jcat.2008.06.008. Apartado "Experimental".	1-6
A	GB 2492888 A (JOHNSON MATTHEY PLC et al.) 16.01.2013, ejemplos.	1-6

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
22.10.2014

Examinador
M. Á. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/52 (2006.01)

B01J37/02 (2006.01)

B01D53/86 (2006.01)

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

B01J, 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, TXT, HCAPLUS, INSPEC, EMBASE, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.10.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-6	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	WO 2006003450 A1 (UNIV READING et al.)	12.01.2006
D02	MOREAU F et al. Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. JOURNAL OF CATALYSIS, 01.04.2005 VOL: 231 No: 1 Págs: 105-114	01.04.2005
D03	BAATZ C et al. New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method. JOURNAL OF CATALYSIS, 15.08.2008 VOL: 258 No: 1 Págs: 165-169	15.08.2008
D04	GB 2492888 A (JOHNSON MATTHEY PLC et al.)	16.01.2013

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 invención es un procedimiento de preparación de catalizadores de oro soportado mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de ácido tetracloroaúrico.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de catalizadores de oro soportado mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de una disolución de ácido tetracloroaúrico (en una concentración tal que la cantidad de oro en la disolución es igual a la cantidad de oro soportada en los poros), con la que se impregna el sustrato (titania) bajo agitación. Posteriormente, se añade una disolución acuosa de hidróxido sódico. La mezcla se lava, se seca y se calienta.

El documento D02 divulga un procedimiento de preparación de catalizadores de oro soportado sobre titania, mediante deposición-precipitación, en el que se parte de una disolución de ácido tetracloroaúrico, de varias concentraciones, a la que se añade hidróxido sódico y, posteriormente, el soporte, agitando al mismo tiempo. En este documento se divulga la relación entre el pH y las especies del precursor del oro y cómo varía éste con los parámetros que influyen en el procedimiento.

El documento D03 divulga un procedimiento de preparación de catalizadores de oro soportado sobre alúmina mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de una disolución de ácido tetracloroaúrico, con hidróxido sódico, con la que se impregna el sustrato bajo agitación.

El documento D04 divulga un procedimiento de preparación de catalizadores de oro soportado mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de una disolución de tiosulfato de oro con la que se impregna el sustrato bajo agitación.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de preparación de catalizadores de oro soportado mediante técnicas de impregnación a humedad incipiente partiendo de una disolución de ácido tetracloroaúrico, con hidróxido sódico, con la que se impregna el sustrato bajo agitación, en el que la concentración de la disolución del precursor de oro se elige de acuerdo a la carga de oro deseada y con objeto de tener el pH óptimo.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este procedimiento a partir de la información divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 6, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).