

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 502**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C01G 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2002 E 02764701 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 1406725**

54 Título: **Perovskitas que comprenden metales nobles y sus usos como catalizadores**

30 Prioridad:

17.07.2001 IT MI20010151

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.05.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI L'AQUILA (100.0%)
PIAZZA VINCENZO RIVERA, 1
67100 L'AQUILA, IT**

72 Inventor/es:

VILLA, PIERLUIGI

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 535 502 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Perovskitas que comprenden metales nobles y sus usos como catalizadores

- 5 Esta invención se refiere a soluciones sólidas con una estructura perovskita que comprende metales nobles, que son útiles como catalizadores en reacciones de combustión y, en general, en procesos de oxidación a alta temperatura (producción de gas de síntesis, olefinas, eliminación de VOC y emisión sin combustionar de los vehículos de motor).
- 10 Las perovskitas son materiales de cerámica formados por la combinación de elementos metálicos con elementos no metálicos (usualmente oxígeno) colocados en una cierta estructura cristalina. Sus nombres se derivan del mineral específico 'Perovskita' (CaTiO₃). Desde un punto de vista tecnológico, las Perovskitas son de considerable interés porque la estructura cristalina sencilla puede exhibir una amplia variedad de propiedades.
- 15 En su estructura ideal las perovskitas tienen una fórmula general ABX₃ y consisten en cubos compuestos por 2 cationes metálicos (A & B) y un anión no metálico (X) en la relación 1:1:3. En la celda cúbica los cationes A son más grandes y se coordinan con doce aniones X, mientras que los cationes B, que son más pequeños, se coordinan con seis aniones X (Fig. 1).
- 20 La alta simetría de la disposición atómica impone algunas restricciones en la dimensión de los iones dentro de la estructura, según se demuestra por Goldschmidt [1]; es por lo tanto importante tener en mente la dimensión del elemento en los varios estados de oxidación y en los diferentes números de coordinación (Tabla 1) [2].

Tabla 1 [2]

Ión	Número de coordinación	Radios iónicos (pm)
Ba ⁺²	6	149
Ba ⁺²	12	175
Ce ⁺³	6	115
Ce ⁺³	12	148
Ce ⁺⁴	6	101
Ce ⁺⁴	12	128
Pd ⁺²	6	100
Pd ⁺³	6	90
Pd ⁺⁴	6	75.5
Zr ⁺⁴	6	86
O ⁻²	-	121
Rh ⁺³	6	80.5
Rh ⁺⁴	6	74
Rh ⁺⁵	6	69

- 25 La revisión de la literatura científica y de patentes muestra que las síntesis actuales implican muy frecuentemente un elemento raro de la tierra en la posición A, y un elemento de transición (tal como Fe, Mn, Co, Ni, Cr) en la posición B, y que muy pocas perovskitas que contienen metales nobles en un estado de oxidación alto se han sintetizado hasta ahora.
- 30 Los materiales con una estructura perovskítica que tienen la fórmula general A_zZr_{1-x}B_xO₃ se encuentran ahora donde:
- A es Ba;
B es Pt, Ir, Pd, Rh;
z es 1;
x está en el intervalo de 0.01 a 0.8;
- 35
- 40 Los materiales de acuerdo con esta invención en los que B es Pd son adecuados particularmente como catalizadores para la combustión catalítica de metano para la aplicación de energía. Los catalizadores basados en Pd soportado son actualmente los únicos que muestran una actividad catalítica para la combustión de metano suficientemente alta para producir la reacción en condiciones de entrada de baja temperatura, tiempos de contacto bajos y concentraciones de combustible escasas características de las turbinas de gas modernas alimentadas con gas natural. Otra característica favorable de estos sistemas es la volatilidad insignificante de las varias especies de Pd (metal, óxido, hidróxido) por debajo de 1000 °C.
- 45 Los catalizadores basados en Pd soportado de la tecnología actual muestran un ciclo de histéresis complejo que

transforma el Pd en un estado metálico que es inactivo catalíticamente a altas temperaturas, con una reoxidación adicional a PdO a bajas temperaturas (Fig. 2) [3].

La figura 2 [4] muestra este ciclo de histéresis para un catalizador típico basado en Pd soportado en alúmina.

El catalizador 10 calentado a 980 °C (curva 1), enfriado a 200 °C (curva 2), calentado de nuevo a 980 °C (curva 3) y enfriado a 200 °C (curva 4). Todas las etapas se llevaron a cabo a 5 °C/min.

El catalizador sometido a un flujo de aire comienza a perder peso a temperaturas de alrededor de 400 °C; esta pérdida de peso se debe a la pérdida de agua quimioabsorbida en la superficie. A temperaturas superiores a 800 °C la velocidad de la pérdida de peso se aumenta bruscamente debido a la transformación de PdO a Pd, que comienza a esta temperatura y que se completa a 970 °C. Durante el primer enfriamiento en aire la muestra solo comienza a ganar peso por debajo de 570 °C y hasta 380 °C, pero no se recupera todo el peso perdido en la etapa anterior. Cuando la muestra se calienta de nuevo se observa una pérdida de peso pequeña entre 700 °C y 980 °C, con una ganancia adicional durante la etapa de enfriamiento similar a la del ciclo anterior.

Es deseable un cierto grado de reducción de Pd junto con sus especies oxidadas porque la primera etapa catalítica implica la disociación del enlace C-H, que ocurre en las especies reducidas, mientras que las etapas de oxidación adicionales ocurren en las especies oxidadas [5].

Por las razones anteriores podría ser ventajoso utilizar paladio en un estado de oxidación alto que es reducible completamente al estado metálico solo a temperaturas superiores a aquellas previstas para una operación industrial ($\cong 1300$ °C).

Este objetivo se ha hecho realidad con la presente invención, lo que permite la inserción de paladio en una perovskita de punto de fusión alto del tipo $BaZr_{1-x}Pd_xO_3$. Se ha llamado la atención en una patente anterior (6) respecto al punto de fusión alto ($\cong 2600$ °C) de los sistemas con una estructura perovskita basada en $BaZrO_3$.

Una de las características favorables de los sistemas basados en bario es la producción limitada de NO_x que estos permiten: estudios recientes mostraron que el bario tiene la capacidad de descomponer NO_x a N_2 y O_2 , de manera que los sistemas basados en bario propuestos aquí pueden ser de aplicabilidad general para todos los procesos de combustión con el objetivo de eliminar la emisión de NO_x - que incluye aquellos para vehículos de motor.

Los materiales de la presente invención para los que B es Rh son adecuados particularmente como catalizadores de la oxidación parcial de metano a gas de síntesis (CPO).

Las dos tecnologías principales para la producción de gas de síntesis son *preformación de vapor de agua de metano o nafta virgen, y los procesos autotérmicos no catalíticos*.

La *preformación de vapor de agua* implica como una primera etapa, luego de la eliminación de los compuestos que contienen azufre, el uso de reactores catalíticos a gran escala, propensos a la formación de carbono, y con problemas complejos de recuperación del calor corriente abajo.

Los *procesos autotérmicos no catalíticos*, por otra parte, implican temperaturas muy altas con el objetivo de evitar la formación de carbono. Como una consecuencia se hace necesario el uso de una relación de O_2/CH_4 superior al valor estequiométrico e igual a aproximadamente 0.7, que conduce a la formación indeseada de H_2O y CO_2 lo que reduce las eficiencias de las síntesis subsecuentes.

Varias soluciones se han propuesto con el objetivo de superar las desventajas anteriores, entre las que la oxidación parcial catalítica parece ser una de las más prometedoras por las razones siguientes:

1) Esta implica llevar a cabo la reacción de oxidación, $CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$, a concentraciones de oxígeno cercanas a la estequiométrica, y a bajas temperaturas (alrededor de 800-900 °) que resulta de esta manera en mayores rendimientos de gas de síntesis, ambas con respecto a metano y oxígeno;

2) Las reacciones de oxidación son muy rápidas, que implican velocidades en el espacio muy altas; los rendimientos son altos, con tiempos de contacto en el orden de los milisegundos: los reactores pueden por lo tanto ser muy pequeños;

3) La reacción de oxidación parcial conduce a una relación de producción de H_2/CO igual a 2, y por lo tanto más apropiada para las síntesis de Fischer-Tropsch y de metanol;

4) El proceso es muy rápido, y al ser catalítico hace posible controlar mejor la formación de carbono.

Los catalizadores más prometedores para los objetivos anteriores son aquellos que contienen rodio en una matriz de punto de fusión alto y no ácida, tal como la de los sistemas de $BaZr_{1-x}Rh_xO_3$ propuestos aquí.

Los materiales de la presente invención pueden prepararse con modificaciones adecuadas al método con citrato descrito en [6].

5 La vía del citrato es un método húmedo para la síntesis de óxidos mixtos, que se propuso por Delmon y colaboradores al final de la década del 60 como una alternativa para la coprecipitación y para el método cerámico para la fabricación de materiales de cerámica de alta tecnología y de catalizadores [7, 8, 9, 10, 11, 12].

Este método ofrece un número de ventajas, en particular hace posible obtener:

10

- > óxidos mixtos con una amplia variedad de composiciones;
- > buen control de la estequiometría;
- > un intercalado excelente de los elementos en el producto final;
- > materiales de tamaño de gránulos muy pequeño.

15

La primera etapa del método de preparación propuesto consiste en la preparación de una solución acuosa de los nitratos de los metales requeridos con ácido cítrico (en una relación de 1 equivalente de ácido cítrico por equivalente de catión) y si es necesario hidróxido de amonio.

20

La solución obtenida se concentra después por evaporación en un rotavapor y se seca al vacío hasta que se obtiene un sólido esponjoso de tipo merengue, el que puede molerse fácilmente a un polvo amorfo.

Después sigue la calcinación, que elimina la sustancia orgánica y rinde los óxidos deseados: se obtiene un sólido microcristalino, con los iones bien intercalados, frecuentemente en un sistema monofásico.

25

Las sales iniciadoras usadas generalmente en el método original son los nitratos, por la buena solubilidad de estos. Sin embargo surgen problemas con estas soluciones durante la concentración, secado y calcinación, debido a la evolución de los óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno, además de ser tóxicos y corrosivos para los materiales del horno, pueden conducir a la descomposición brusca de la sustancia orgánica, que resulta posiblemente en una explosión o riesgo de fuego. Esto ocurre particularmente cuando están presentes cationes (tales como aquellos de Mn, Fe, Co, Cu y Ag), que pueden catalizar la oxidación de la sustancia orgánica.

30

El método propuesto (anticipado en patentes anteriores [6, 13, 14, 15]) ahora se ha modificado y mejorado con el objetivo de hacerlo aplicable de forma más amplia y menos riesgosa.

35

En el nuevo método:

- los nitratos no se usan como sales iniciadoras, particularmente en presencia de elementos que muestran una alta actividad catalítica para la combustión de los materiales orgánicos;
- la descomposición se lleva a cabo en condiciones más suaves que en la vía con citrato original, que implica por lo tanto: un flujo gaseoso de oxígeno escaso (1.5% de O₂) y una temperatura baja (T ~ 350 °C).

40

El método descrito en esta invención combina las ventajas de los métodos húmedos con la posibilidad de utilizar reactivos disponibles fácilmente que están entre los más baratos de los elementos a formar complejos; además ellos son fáciles de manejar durante la preparación, particularmente en términos de control de la temperatura.

45

El proceso prevé las siguientes etapas:

- Preparación de la solución

50

Se prepara una solución clara que contiene los elementos requeridos mediante el uso de ácido cítrico e hidróxido de amonio. La preparación implica entonces algunas características especiales que pueden ser esenciales para lograr el resultado final. Por ejemplo: como la formación de complejos se favorece usualmente por bajas temperaturas, por la baja energía de activación en soluciones concentradas, se prefiere el uso de soluciones enfriadas externamente para favorecer la formación de complejos de los cationes y para reducir la evaporación del amoniaco. La disolución de los metales nobles, en particular paladio, es asistida por la presencia de sustancias oxidantes: en vista de esto, si la síntesis hace uso de baño, por ejemplo, puede ser conveniente usar BaO₂, de otra manera puede usarse H₂O₂. Para la preparación de las soluciones que contienen Zr es posible usar isopropóxido de Zr (en una solución de isopropanol) o zirconia hidratada. Si se usa isopropóxido de Zr, es necesario llevar a cabo su hidrólisis al hervirlo en una solución de ácido cítrico por algunas horas hasta que se obtenga una solución clara

55

60

- Concentración y secado de la solución total

La concentración puede llevarse a cabo en un rotavapor. El material viscoso que se obtiene luego de esta operación se seca después en un horno al vacío, típicamente a 200-220 °C, con el objetivo de obtener un sólido con una

65

consistencia similar al merengue. Este sólido después se tritura y se tamiza con el objetivo de obtener un polvo fino - con dimensiones de partícula inferiores a, por ejemplo 0.4 mm (100 mesh).

- 5 La solución total inicial podría secarse además por atomización, al utilizar idealmente un fluido, tal como CO₂, bajo condiciones supercríticas, de forma alternativa puede emplearse para la impregnación de un soporte, tal como sílice o alúmina, con el objetivo de producir un catalizador soportado.

Descomposición de la sustancia orgánica

- 10 Los polvos obtenidos de la etapa anterior contienen un alto porcentaje de material orgánico que debería descomponerse por oxidación. Los mejores resultados se obtienen al utilizar condiciones suaves, que implican, por ejemplo, un flujo de N₂ que contiene 1.5% de O₂. La descomposición comienza alrededor de los 330 a 390 °C, y el progreso de la reacción puede monitorearse ya sea por una medición continua de la temperatura del polvo o al calcular el consumo de oxígeno de la concentración de oxígeno medida en el flujo de salida del reactor. Los polvos
- 15 en esta etapa contienen principalmente una fase amorfa caracterizada por un buen intercalado de los elementos.

Ellos pueden contener además un pequeño porcentaje de carbono, particularmente en forma de carbonatos.

- Calcinación final

- 20 Después se realiza una etapa adicional de calcinación a alta temperatura (hasta, por ejemplo, 800-1000 °C) con el objetivo de conseguir la cristalización completa de los polvos (11). Los polvos obtenidos así son de estequiometría fiable y, en contraste a lo que ocurre con otras tecnologías, libres de impurezas.
- 25 En conclusión, la variante propuesta del método con citrato de esta invención permite la preparación de soluciones acuosas en ácido cítrico y amoníaco de muchos elementos de la tabla periódica sin hacer uso de las sales de nitrato. El intercalado en solución a escala atómica proporciona la mejor precondition para un buen intercalado del polvo seco y, a menudo, del polvo calcinado, porque la descomposición de la parte orgánica se realiza bajo condiciones suaves con buen control de temperatura y en ausencia de nitratos.

- 30 Los ejemplos siguientes ilustran la invención en un mayor detalle.

Ejemplos 1-2. Preparación de BaZr_{1-x}Pd_xO₃, BaZr_{1-x}Rh_xO₃.

- 35 Se usaron los siguientes reactivos, en cantidades reportadas en las tablas 2, 3, 4, 5,

- Solución de isopropóxido de zirconio, Zr(C₃H₇O)₄, en alcohol isopropílico (20.4% de Zr en peso), con densidad de 1.044 g/cm³, (Aldrich);
- Ácido cítrico monohidrato, C₆H₈O₇*H₂O, (99.8% en peso), (Carlo Erba);
- 40 ➤ Hidróxido de amonio, NH₄OH, (25% de NH₃ en peso), con densidad de 0.91 g/cm³, (Merck);
- Peróxido de bario, BaO₂, (92.66% en peso, el resto es BaO), (Materials Research, MRC);
- Acetato de paladio II, Pd(C₂H₃O₂)₂, (48.11% de Pd en peso), (Chempur);
- Acetato de rodio II (36.59% de Rh en peso) (Reacton);

45 Ejemplo 1: Preparación de BaZr_{1-x}Pd_xO₃

Se preparan dos soluciones distintas y después se mezclan: una que contiene zirconio disuelto y la otra bario. El paladio se mezcla directamente en la solución que contiene bario con el objetivo de facilitar la disolución: como se indica anteriormente, las propiedades oxidantes del peróxido de bario permiten una disolución fácil del paladio. Esta

50 reducción en el número de soluciones a preparar resulta en un costo inferior en el caso de escalar el proceso.

Tabla 2: Cantidades de los reactivos a usar para la solución de zirconio para obtener 20 g de catalizador final.

% de Pd	Zr(C ₃ H ₇ O) ₄ (g)	H ₂ O desionizada (mL)	Ácido cítrico (g)	NH ₄ OH (mL)
0	32.33	100	30.84	22
5	28.18	93	25.75	22.5
10	23.47	84	21.5	19
15	19.04	68	17.4	13
20	14.61	52	13.3	20
25	10.17	36	9.3	7.1
36.5	0	0	0	0

Tabla 3: Cantidades de los reactivos a usar para la solución de bario y paladio para obtener 20 g de catalizador final.

% de Pd	BaO ₂ (g)	H ₂ O desionizada (mL)	Ácido cítrico (g)	NH ₄ OH (mL)	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (g)
0	12.13	120	34.7	15	0
5	12.07	118.5	34.15	40	2.08
10	12.01	118	34	40	4.22
15	11.90	117	37.4	42	6.24
20	11.84	116	33.6	53	8.32
25	11.75	116	33.4	60	10.40
36.5	11.55	120	38.4	102.5	15.18

El primero en disolverse es el zirconio. La solución de ácido cítrico se añade al isopropóxido de zirconio, los productos de hidrólisis se mantienen hirviendo bajo condiciones de agitación vigorosa. La disolución ocurre en aproximadamente ocho horas. La solución de hidróxido de amonio fría se añade después a la solución de zirconio, también enfriada anteriormente.

La disolución de peróxido de bario requiere un gran exceso de ácido cítrico comparado con el propuesto para la vía tradicional con citrato.

Se prepara una solución de ácido cítrico en la cantidad necesaria para la disolución de bario y paladio. El peróxido de bario se añade lentamente con agitación a la solución de ácido cítrico a temperatura ambiente con el objetivo de minimizar la formación de grumos. Se observa un desarrollo lento y controlado de pequeñas burbujas de oxígeno. Tan pronto como el bario se disuelve, se añade el acetato de paladio. El recipiente después se enfría y se añade la cantidad calculada de solución de hidróxido de amonio.

Se obtiene una solución transparente que se añade a la solución de zirconio fría preparada anteriormente. La solución se concentra después en un rotavapor.

La preparación descrita anteriormente se lleva a cabo para todas las muestras de BaZr_{1-x}Pd_xO₃.

Ejemplo 2: Preparación de BaZr_{1-x}Rh_xO₃

Tabla 4: Cantidades de los reactivos a usar para la solución de zirconio para obtener 20 g de catalizador final.

% de Rh	Zr(C ₃ H ₇ O) ₄ (g)	H ₂ O desionizada (mL)	Ácido cítrico (g)	NH ₄ OH (mL)
2.5	30.137	115	36.4	86.4
5	27.808	104	33.2	86.4
10	23.51	84	21.5	19
18.58	14.22	72	17.82	38

Tabla 5: Cantidades de los reactivos a usar para la solución de bario y rodio para obtener 20 g de catalizador final.

% de Rh	BaO ₂ (g)	H ₂ O desionizada (mL)	Ácido cítrico (g)	NH ₄ OH (mL)	acetato de Rh(II) (g)
2.5	12.059	125	33.4	86.4	1.3665
5	12.092	125	33,3	86.4	2.7330
10	12.023	118	34	40	5.4659
18.58	10.476	133	33.15	131	9.3162

La solución de zirconio se prepara de una manera similar a la descrita para los sistemas que contienen paladio. La solución que contiene bario se prepara también de una manera similar, y el ácido cítrico calculado para la formación de complejos de rodio se añade directamente al ácido cítrico calculado para bario, como antes. El acetato de rodio seguido por hidróxido de amonio se añaden después a la solución que contiene bario. La solución transparente obtenida así se concentra después en un rotavapor.

Ejemplo 3: Caracterización de las muestras de BaZr_{1-x}Pd_xO₃

La Figura 3 muestra los difractogramas por XRD de varias muestras de BaZr_{1-x}Pd_xO₃ calcinadas a 800 °C por 4 horas.

Puede observarse que la muestra que corresponde a la estequiometría de BaPdO₃ (es decir con 36.6% de Pd en peso) muestra un difractograma que es un poco diferente a los otros. Esta muestra, cuando se calina a temperaturas superiores, no forma la fase perovskita; esto confirma que la presencia de una cierta cantidad de zirconio en el óxido es necesaria con el objetivo de obtener esta fase - como se indica en la primera reivindicación.

Las varias fases se identificaron por el método de búsqueda de coincidencias (base de datos JCPDS) mientras que las composiciones de la fase y los parámetros de la celda se determinaron con gran exactitud mediante el ajuste del refinamiento de perfil completo (método de Rietveld) (16), mediante el uso del procedimiento de Hill&Howard (17), el programa WYRIET y los datos estructurales necesarios de ICDS (18), obteniendo por lo tanto las composiciones de fase cuantitativas mostradas en la tabla 6.

Tabla 6

% en peso de Pd	X	Calcinación	% en peso de BaZr _{1-x} Pd _x O ₃	% en peso de BaCO ₃	% en peso de PdO
5	0.1309	800°C (aire)	100	-	-
10	0.2637	800°C (aire)	100	-	-
15	0.3985	800°C (aire)	96.5	3.5	-
15	0.3985	1200°C (aire)	92.5	-	7.5
20	0.5352	800°C (aire)	91	3	6

Se determinaron los parámetros de la celda de la fase perovskita, a una precisión del cuarto lugar decimal, para muestras que contienen paladio de 0 a 20% en peso La Tabla 7 brinda los valores encontrados.

Tabla 7

% en peso de Pd	X	Calcinación	A [Å]	Tamaño del cristal [Å]	V [Å ³]
0	0	800°C (aire)	4.1830(1)	360	73.19
5	0.1309	800°C (aire)	4.1799(1)	220	73.03
10	0.2637	800°C (aire)	4.1675(1)	305	72.38
15	0.3985	800°C (aire)	4.1655(1)	190	72.28
15	0.3985	1200°C (aire)	4.1612(1)	245	72.05
20	0.5352	800°C (aire)	4.1540(1)	145	71.68

La determinación inusualmente precisa de los parámetros de la celda, debido a una ajuste excelente de los datos experimentales, muestra inequívocamente que la celda es perfectamente cúbica, con zirconio y paladio distribuidos de forma completamente aleatoria entre los sitios B de la perovskita. La disminución constante del parámetro de la celda con el aumento del contenido del metal noble dentro de la estructura, como se muestra en la tabla anterior, y en la figura 4, indica que el metal noble está presente en un estado de oxidación alto, probablemente como Pd⁺⁴. De hecho debería recordarse que solo el Pd⁺⁴ en la coordinación octahédrica presenta un radio aniónico (75.5 pm) más pequeño que el radio iónico de Zr⁺⁴ en la misma coordinación (86 pm).

La presencia de paladio dentro de la estructura en un estado de oxidación alto revela su menor tendencia a reducirse al estado metálico, con la desactivación consecuente, como parece confirmarse por los datos termogravimétricos a alta temperatura.

Es posible maximizar el área de superficie de las muestras al secarlas al vacío y en condiciones de baja presión

parcial de agua a una temperatura hasta aproximadamente 200 °C. Esto puede hacerse al emplear tiempos de secado muy largos o al purgar periódicamente el horno de vacío con aire seco (por, por ejemplo, la introducción de un flujo de aire a intervalo regular, seguido por periodos de vacío total.

5 Los datos de actividad catalítica para la combustión de metano se han obtenido para muestras para las que aún deben optimizarse las áreas de la superficie. Para realizar estas pruebas, se mezclan 0.4 g de catalizador con 0.8 g de cuarzo, (140-200 mesh) y se colocan dentro de un microreactor de cuarzo con diámetro interno de 8 mm. Una capa de partículas de cuarzo, dentro de un intervalo de 20-30 mesh y 12 cm de grosor, se colocan después encima del lecho catalítico.

10 Una corriente de composición gaseosa, constante se pasa al reactor en un régimen de flujo constante, y se aplica el perfil de temperatura-tiempo adecuado:

➤ Composición del gas de entrada

15 Metano: 1%, Oxígeno: 4%, Nitrógeno: 95%;

➤ Flujo

24 L/h

20 La figura 5 reporta la temperatura a la que se alcanza una conversión del 20% en corridas que emplean una temperatura que aumenta de forma gradual y una que disminuye de forma gradual.

25 Las figuras 6 y 7 muestran los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) realizados sobre el 15% en peso Muestra de Pd. Es notable que la primera aparición de la reducción de paladio ocurre a aproximadamente 100 °C mayor que en los ciclos siguientes en los que debería estar presente el PdO soportado en la perovskita. En otras palabras esto confirma que la perovskita estabiliza el paladio al hacer su reducción más difícil que en el paladio soportado simplemente.

30 La muestra de $\text{BaZr}_{0.6015}\text{Pd}_{0.3985}\text{O}_3$ (15% en peso de Pd) se calcinó a 1200 °C en un horno que opera con aire estático. La Tabla 1 brinda la composición de fase cuantitativa medida y la Tabla 2 el parámetro de la celda (a) y el volumen de la celda (V). Esto demuestra que sólo aproximadamente el 50% del paladio se extrae de la perovskita y se transforma a temperatura ambiente en PdO. Esto significa que la otra mitad de paladio está todavía dentro de la estructura perovskita a 1200 °C. El parámetro de la celda se aumenta significativamente con respecto a la misma muestra calcinada a 800 °C, en concordancia con el contenido disminuido de paladio dentro de la fase perovskita.

35 Ejemplo 4: Caracterización de las muestras de $\text{BaZr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$

40 La Tabla 8 muestra los parámetros de la celda como una función de x. Estos datos muestran una disminución constante y regular de los parámetros de la celda. Como en los sistemas que contienen paladio, estos sistemas que contienen rodio muestran que el rodio está presente en un estado de oxidación alto, probablemente como Rh^{+4} .

Tabla 8

X	% en peso de Rh	a (Å)	V (Å ³)
0	-	4.1815	73.11
0.0674	2.5	4.1816(1)	73.12
0.0674	2.5	4.1813(1)	73.10
0.1351	5	4.1803(1)	73.05
0.2718	10	4.1640(1)	72.20
0.5101	18.58	4.1377(2)	70.84

Pruebas de estabilidad térmica

60 Se realizaron numerosas pruebas de estabilidad térmica en varias etapas de la preparación y para diferentes composiciones de la muestra: en la solución y en las muestras secas a varias temperaturas. Las pruebas se realizaron con un calorímetro de barrido diferencial DSC Mettler 800, mediante el uso de crisoles cerrados de acero inoxidable, desde temperatura ambiente hasta 780 °C en aire, y con una velocidad de calentamiento de 10 °C. Todas las muestras mostraron una buena estabilidad y pueden por lo tanto manejarse de forma segura. Esto está en

65 contraste con las advertencias de la literatura de que, por ejemplo, el BaO_2 no debería mezclarse con agua: tales

restricciones no necesitan aplicarse a soluciones acuosas de ácido cítrico, lo que permite la formación de complejos de bario con una liberación gradual y controlada de oxígeno en la forma de pequeñas burbujas gaseosas, lo que asegura de esta manera el trabajo seguro.

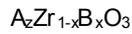
5 REFERENCIAS

- 1) 'Concise Encyclopaedia of Advanced Ceramic Materials' 349-351, Ed. R. J. Brook, Pergamon Press;
- 2) J. E. Huheey, 'Inorganic chemistry: Principle of structure and reactivity (3rd edition)', University of Maryland - Harper Collins Publishers;
- 10 3) J. G. Mc Carty, M. Gusman, D. M. Lowe, D. L. Hildenbrand, K. N. Lau, *Catalysis Today* 47 (1999) 5-17;
- 4) A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Applied Catalysis* 198 (2000) 179-196;
- 5) K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 431;
- 6) Solicitud de patente italiana MI 96 A 002011;
- 15 7) Christian Marcilly, Bernard Delmon, C.R. Acad. Paris, t. 268 (18-5-1969) Série C 1795;
- 8) Philippe Courty, Bernard Delmon, C.R. Acad. Paris, t. 268 (18-5-1969) Serie C 1874;
- 9) Philippe Courty, Bernard Delmon, *Powder Technology* 7 21 (1973);
- 10) Bernard Delmon, Christian Marcilly, André Sugier, Philippe Courty, *Brevet n° 1604707* depose le 2 juillet 1968;
- 20 11) Philippe Courty y otros, DE 1933331 29/01/1970
- 12) André Sugier, Bernard Delmon, Brevet n° 7013305 depose le 13 avril 1970;
- 13) PCT/EP91/02404;
- 14) PCT/EP90/01823;
- 15) Solicitud de patente italiana MI 93 A 002704;
- 25 16) R. A. Young, 'The Rietveld Method', International Union of Crystallography, Oxford University Press 1993;
- 17) R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crist.* 20 (1987) 467;
- 18) 'Inorganic Crystal Structure Database', Karlsruhe Gmelin Institut fur Anorganische Chemie und Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe (1997).

REVINDICACIONES

1. Materiales con una estructura perovskita en forma de soluciones sólidas de fórmula general:

5



donde A es Ba,
B es Pt, Ir, Pd o Rh,
Z es 1,
X está en el intervalo de 0.01-0.8.

10

2. Materiales de acuerdo con la reivindicación 1 en los que B es Pd o Rh.

3. Materiales de acuerdo con la reivindicación 2, tomados de $BaZr_{1-x}Pd_xO_3$, $BaZr_{1-x}Rh_xO_3$.

15

4. Uso de los materiales de las reivindicaciones 1-3 como catalizadores.

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 como catalizadores para la combustión catalítica de metano para la aplicación de energía.

20

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 para la oxidación parcial catalítica de metano a gas de síntesis.

7. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 de catalizadores para silenciadores catalíticos de vehículos de motor.

25

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 de catalizadores para la eliminación de VOC.

9. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 para la oxidación de alcanos ligeros a las olefinas correspondientes.

30

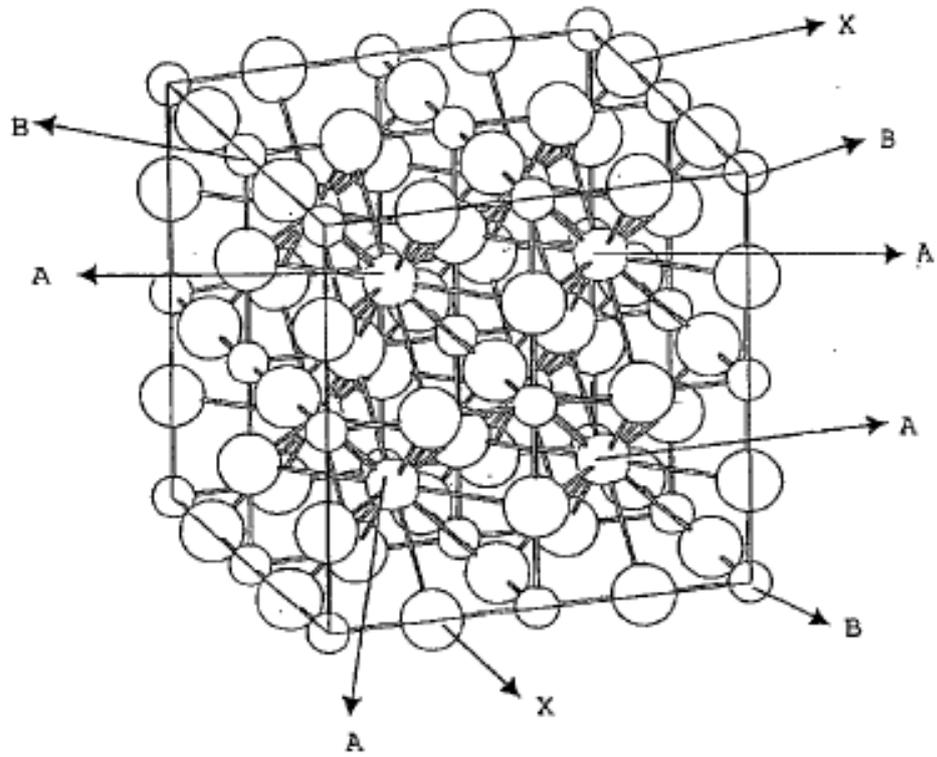


Figura 1

A, B = Cationes

X = Aniones

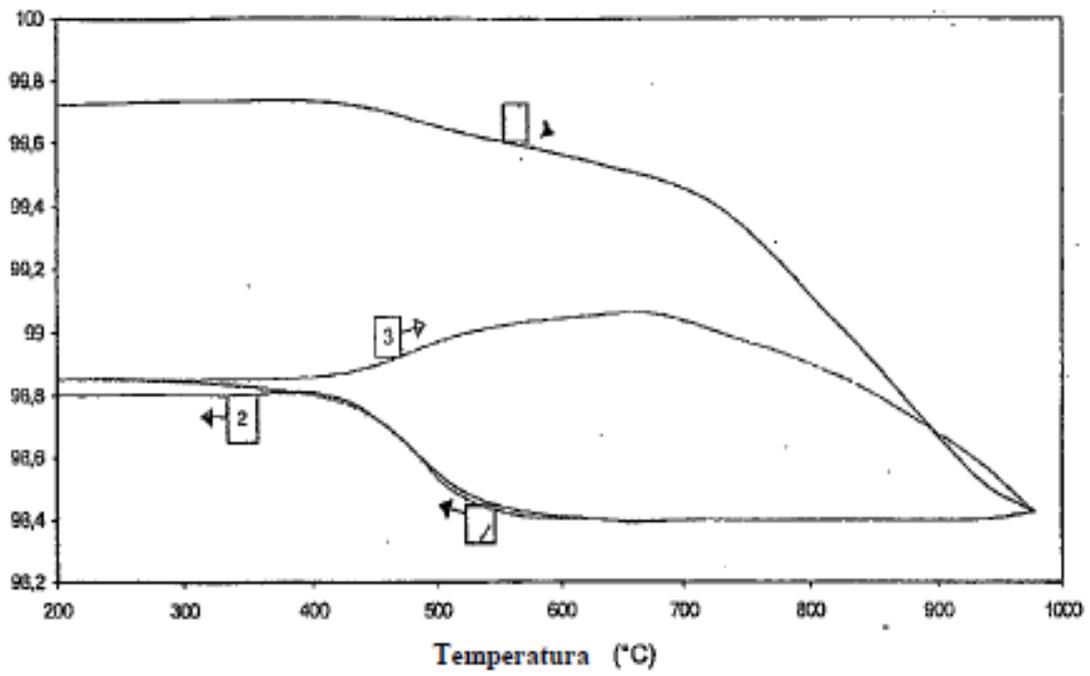


Figura 2

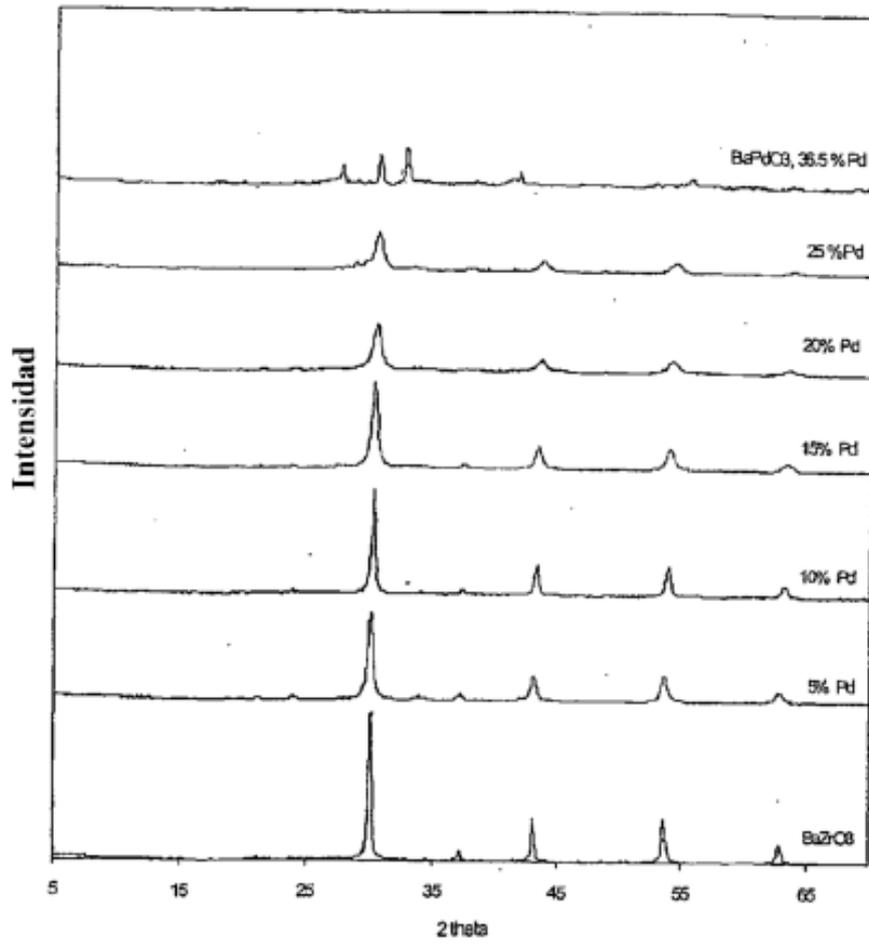


Figura 3

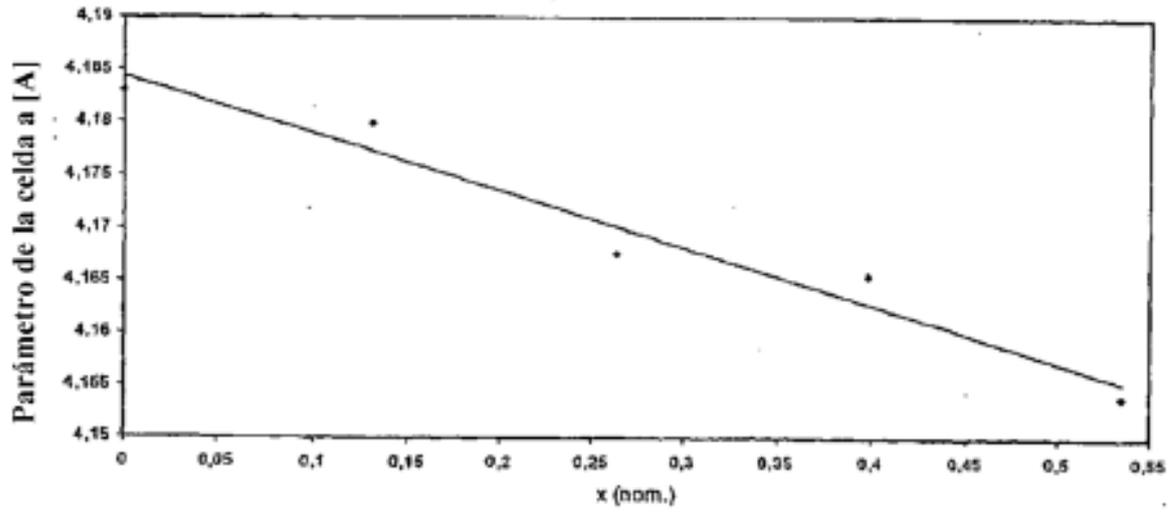


Figura 4

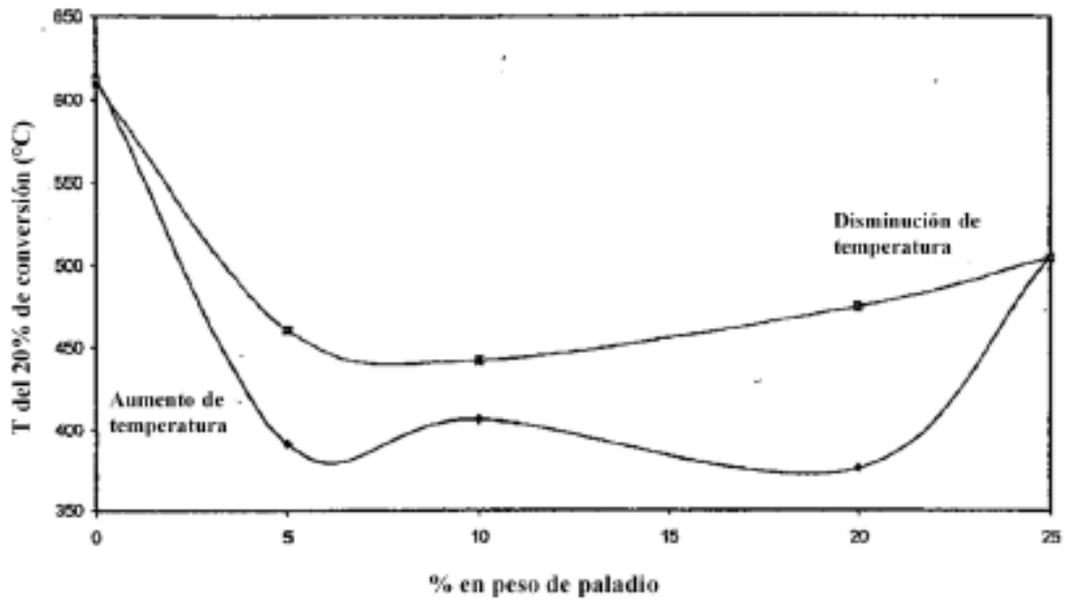


Figura 5

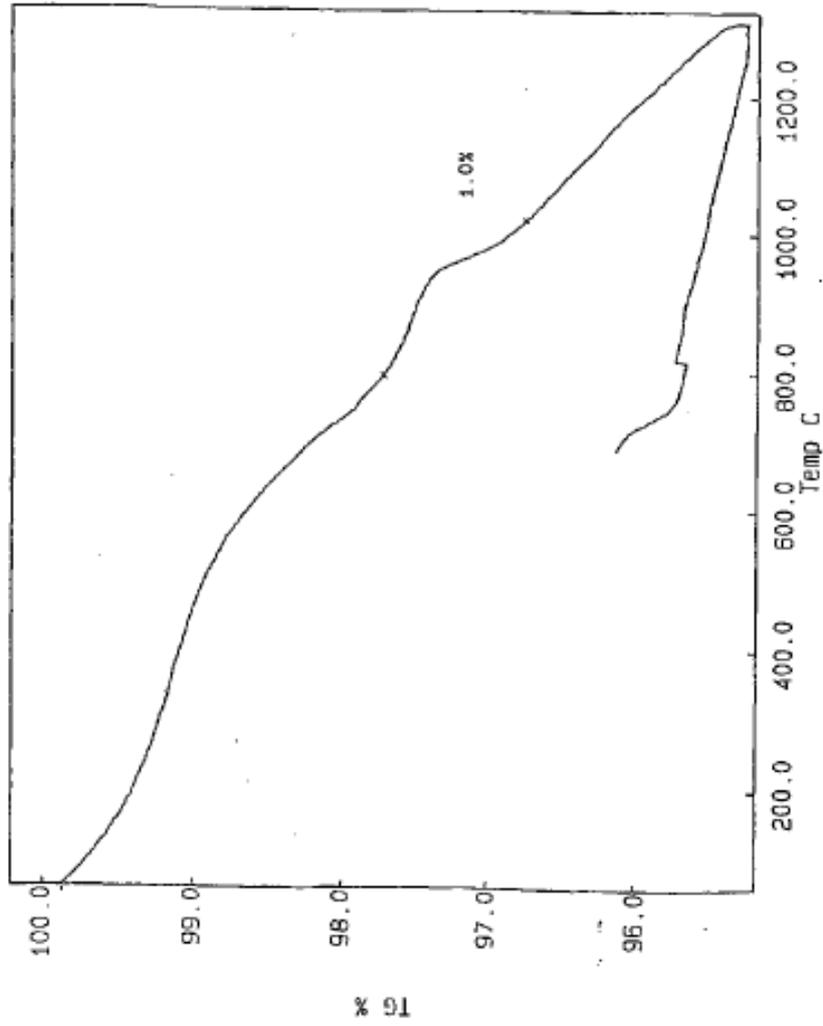


Figura 6

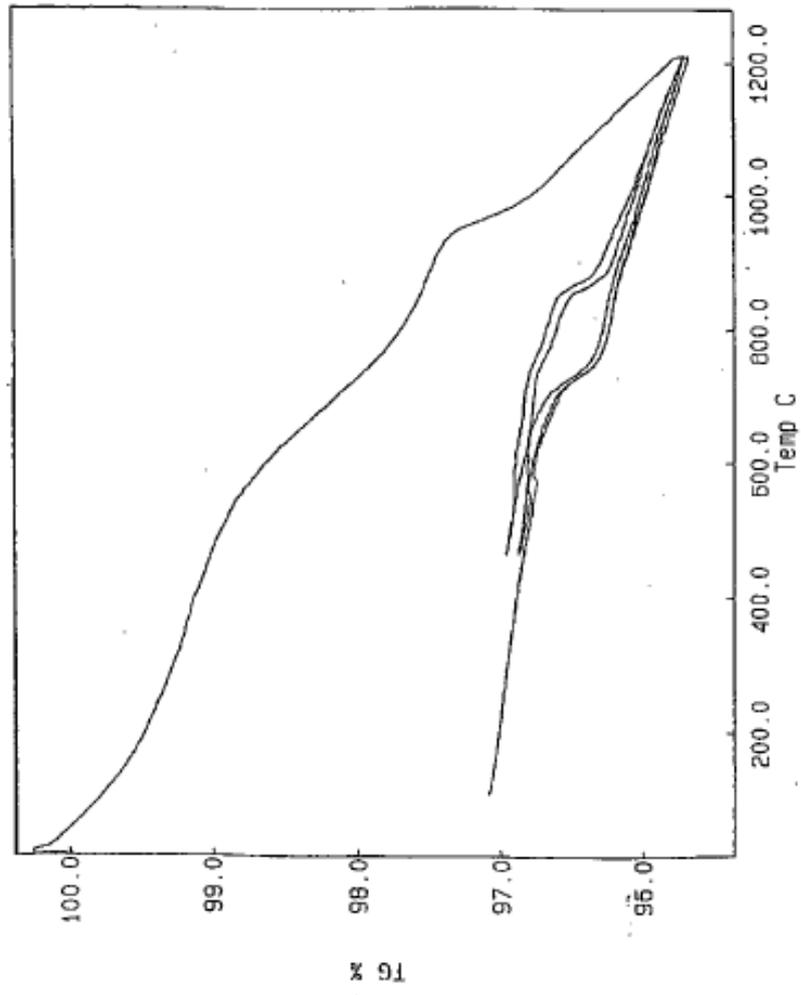


Figura 7

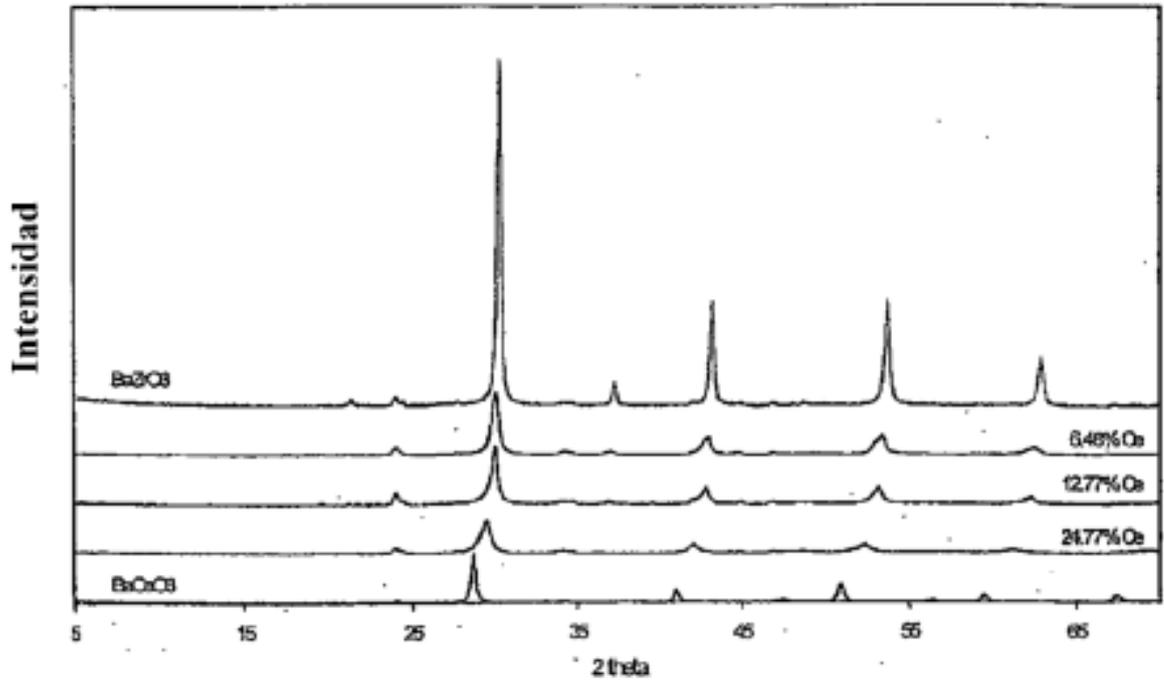


Figura 8

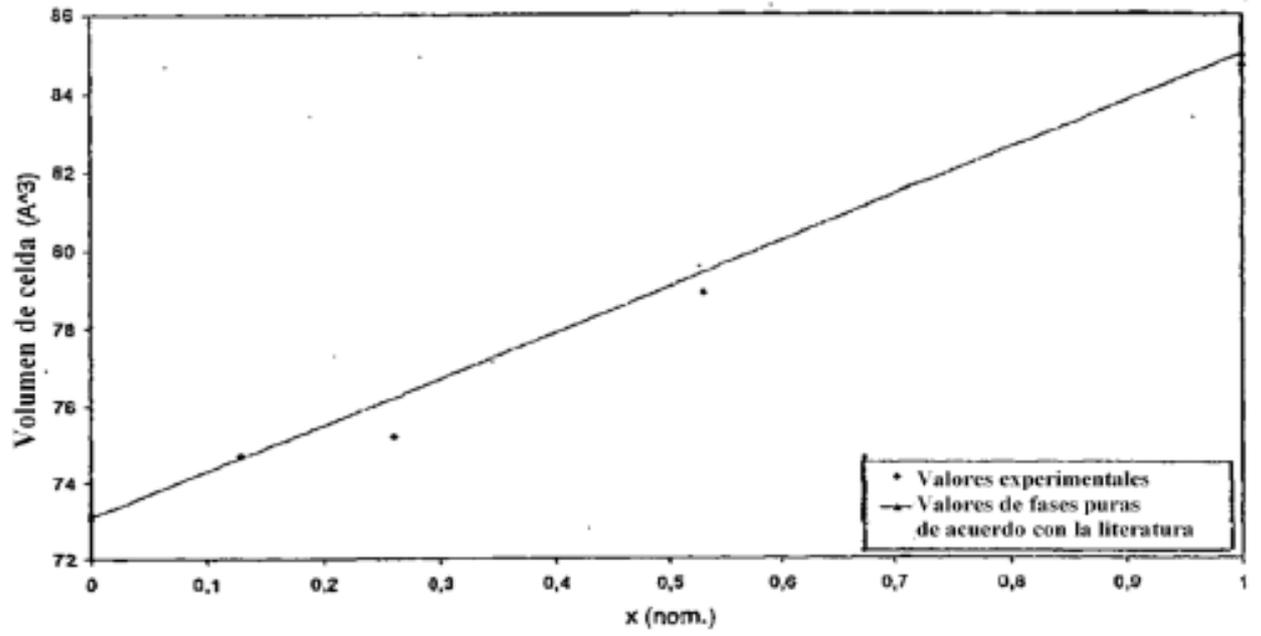


Figura 9

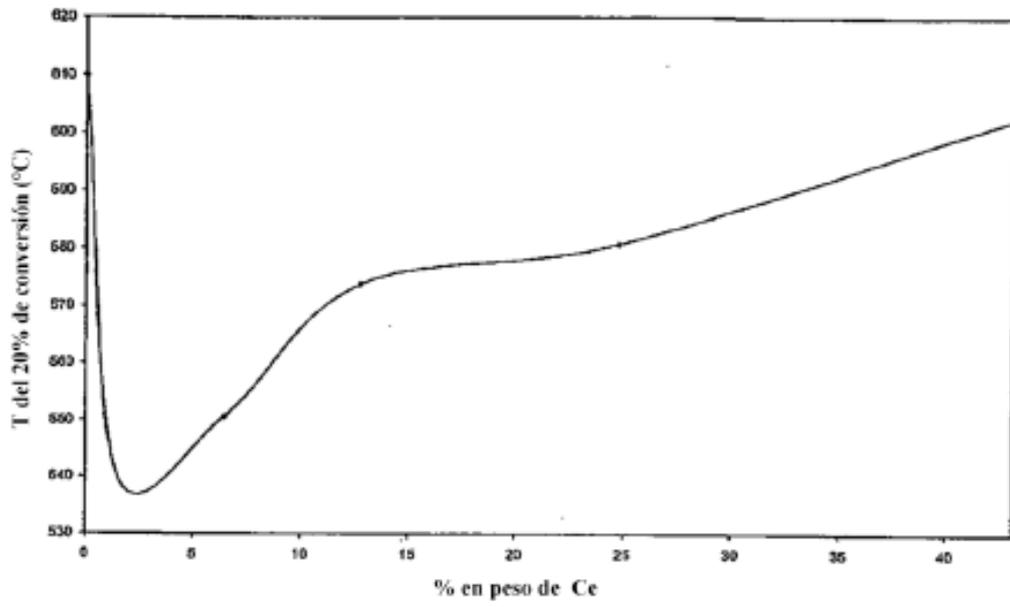


Figura 10