

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 235**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 37/03</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/08</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/63</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/94</b>	(2006.01)
<b>C01G 25/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2007 E 07727063 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2007682**

54 Título: **Composición a base de óxido de zirconio y óxido de cerio con reducibilidad elevada y superficie específica estable, procedimiento de preparación y uso en el tratamiento de los gases de escape**

30 Prioridad:  
**21.03.2006 FR 0602450**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.10.2016**

73 Titular/es:  
**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)  
40 RUE DE LA HAIE COQ  
93306 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:  
**VERDIER, STEPHAN;  
LARCHER, OLIVIER;  
ROHART, EMMANUEL;  
PACAUD, BERNARD;  
TAKEMORI, HIROFUMI y  
SUDA, EISAKU**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 585 235 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

Composición a base de óxido de zirconio y óxido de cerio con reducibilidad elevada y superficie específica estable, procedimiento de preparación y uso en el tratamiento de los gases de escape

5 La presente invención se refiere a una composición a base de óxido de zirconio y óxido de cerio con reducibilidad elevada y superficie específica estable, a un procedimiento para su preparación y a su uso, particularmente en el tratamiento de los gases de escape de automóviles.

10 Actualmente para el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna (catálisis post-combustión en automóviles) se usan catalizadores denominados multifuncionales. Por multifuncionales se entiende los catalizadores capaces de llevar a cabo no solo la oxidación, en particular del monóxido de carbono y de los hidrocarburos presentes en los gases de escape, sino también la reducción, particularmente de los óxidos de nitrógeno igualmente presentes en estos gases (catalizadores de tres vías). El óxido de zirconio y el óxido de cerio se presentan hoy en día como dos constituyentes particularmente importantes e interesantes de los materiales que están incluidos en la composición de este tipo de catalizadores. Para ser eficaces en tal uso, estos materiales deben presentar una superficie específica que siga siendo suficientemente grande incluso a temperatura elevada. El óxido de zirconio particularmente permite estabilizar la superficie de este tipo de productos.

20 Otra cualidad requerida para estos materiales es la reducibilidad. Se entiende por reducibilidad, aquí y en el resto de la descripción, el contenido de cerio IV en el material susceptible de transformarse en cerio III bajo el efecto de una atmósfera reductora y a una temperatura dada. Esta reducibilidad se puede medir, por ejemplo, mediante el consumo de hidrógeno en un dominio de temperaturas dado. Es debida al cerio en el caso de las composiciones del tipo de las de la invención, teniendo el cerio la propiedad de reducirse o de oxidarse. Esta reducibilidad, por supuesto, debe ser lo más elevada posible.

30 Por otro lado, se busca siempre aumentar la eficacia de estos materiales, particularmente cuando se usan como soporte de metales preciosos. En este uso, favorecen la reducción de los óxidos de nitrógeno y la oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos. Asimismo se busca desarrollar sistemas que usen la menor cantidad posible de metales preciosos. Más en particular, se están desarrollando sistemas a base de paladio, ya que este metal presenta la ventaja de ser menos costoso que otros metales preciosos como el platino. Hasta la fecha, los sistemas de paladio son menos eficaces que los sistemas a base de otros metales, particularmente para las composiciones con un alto contenido de zirconio.

35 El documento FR 2852591 describe una composición a base de óxido de zirconio y óxido de cerio en una proporción de zirconio de al menos un 50 % en masa, que presenta una superficie específica de al menos 40 m<sup>2</sup>/g después de una calcinación de 6 horas a 500 °C. Esta composición se obtiene mediante un procedimiento en el que se hace precipitar con una base una mezcla de compuestos de zirconio y de cerio.

40 El objeto de la invención es el desarrollo de composiciones con propiedades mejoradas, capaz de satisfacer las características mencionadas anteriormente, particularmente composiciones que pueden ser usadas eficazmente con el paladio.

45 Para tal fin, la composición de la invención es a base de óxido de zirconio y de óxido de cerio de acuerdo con la reivindicación 1.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de tal composición que se caracteriza por que comprende las etapas siguientes:

- 50 - (a) formar una mezcla acuosa que comprende compuestos de zirconio y de cerio;
- (b) calentar la mezcla así formada a una temperatura de al menos 100 °C mediante lo cual se obtiene un precipitado en suspensión en el medio de reacción;
- (c) llevar el medio de reacción obtenido al final del calentamiento a un pH básico;
- 55 - (d) o bien añadir primero un aditivo, seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos, los polietilenglicoles, los ácidos carboxílicos y sus sales, y los tensioactivos de tipo etoxilatos de alcoholes grasos carboximetilados, al medio obtenido en la etapa anterior y separar a continuación dicho precipitado;
- (d') o bien separar primero el precipitado del medio obtenido en la etapa (c) y añadir a continuación dicho aditivo al precipitado;
- 60 - (e) efectuar una primera calcinación del precipitado así obtenido en atmósfera de un gas inerte o al vacío a una temperatura de al menos 900 °C y después una segunda calcinación en atmósfera oxidante a una temperatura de al menos 600 °C.

65 Otras características, detalles y ventajas de la invención se presentarán aún más completamente con la lectura de la descripción que sigue a continuación, así como con los diversos ejemplos concretos pero no limitantes destinados a ilustrarla.

Para el resto de la descripción se entiende por superficie específica, la superficie específica B.E.T. determinada por la adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER - EMMETT- TELLER descrito en la revista "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

- 5 Por "lantánidos" (Ln) se entiende los elementos del grupo constituido por el itrio y los elementos de la tabla periódica con número atómico comprendido entre 57 y 71, incluidos.

Se precisa para el resto de la descripción que, a menos que se indique lo contrario, en los intervalos de valores que se dan, se incluyen los valores de los extremos.

- 10 Los contenidos se dan en masa de los óxidos a menos que se indique lo contrario, estando considerados estos óxidos para la expresión de estos contenidos en forma de óxido cérico para el cerio, en forma de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  para los otros lantánidos Ln y en forma de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  para el caso particular del praseodimio.

- 15 Los valores de superficie específica que se indican para una temperatura y un tiempo dados corresponden, a menos que se indique lo contrario, a calcinaciones en atmósfera de aire a una temperatura nominal a lo largo del tiempo indicado.

- 20 Las composiciones de la invención son del tipo de óxidos mixtos, a base de óxido de zirconio y que comprenden además óxido de cerio. Estas pueden comprender también al menos un óxido de otro elemento seleccionado entre los lantánidos distintos del cerio. Por tanto, se pueden tener composiciones ternarias o cuaternarias particularmente. El elemento citado previamente se puede seleccionar en particular entre el itrio, el lantano, el neodimio o el praseodimio. Se pueden citar más en particular las composiciones a base de óxidos de zirconio, de cerio, de praseodimio y de lantano, las composiciones a base de óxidos de zirconio, de cerio, de neodimio y de lantano y las composiciones a base de óxidos de zirconio, de cerio, de itrio y de lantano.

Los contenidos de los diferentes constituyentes de las composiciones pueden variar en un cierto intervalo de proporciones.

- 30 Para el cerio, este contenido es de no más de un 50 % en masa, más en particular de no más de un 45 % en masa y aún más en particular de no más de un 40 %.

- 35 El óxido de zirconio constituye el resto de la composición. Así, el contenido de zirconio puede ser de al menos un 50 % en masa, más en particular de al menos un 55 % y aún más en particular de al menos un 60 %. Este contenido puede ser también de al menos un 65 % y aún más en particular de al menos un 70 % en función especialmente de la posible presencia de uno o más de otros elementos del tipo mencionado anteriormente en la composición. Teniendo en cuenta esta presencia, el contenido de zirconio puede ser inferior al 50 % en las composiciones ternarias o cuaternarias.

- 40 Más precisamente, el contenido del otro elemento opcional o del conjunto de estos elementos normalmente es de no más de un 35 %. Puede ser en particular de no más de un 30 % y aún más en particular de no más de un 20 % o de no más de un 10 %. Asimismo, este es preferentemente de al menos un 3 %, más en particular de al menos un 5 %. Este contenido, por tanto, puede estar comprendido entre un 3 % y un 35 % en el caso más general.

- 45 Las composiciones de la invención presentan como característica principal una elevada reducibilidad que se mide en la presente invención mediante un grado de reducibilidad.

- 50 La reducibilidad de las composiciones se determina mediante la medición de su consumo de hidrógeno medido entre 30 °C y 900 °C. Esta medición se efectúa mediante reducción programada a una temperatura usando hidrógeno diluido en argón. Se detecta una señal con un detector de conductividad térmica. El consumo de hidrógeno se calcula a partir de la superficie que carece de señal de hidrógeno en la línea de base a 30 °C a la línea de base a 900 °C. El grado de reducibilidad representa el porcentaje de cerio reducido, entendiéndose que 1/2 mol de  $\text{H}_2$  consumido y medido mediante el método descrito anteriormente se corresponde con 1 mol de Ce IV reducido.

- 55 El grado de reducibilidad puede variar en función de la temperatura a la que la composición ha podido ser calcinada durante su preparación.

- 60 En la presente descripción, los grados de reducibilidad dados se miden mediante el método descrito anteriormente en composiciones que han sufrido una calcinación en atmósfera de aire durante un tiempo que puede variar de 2 a 4 horas a diferentes temperaturas. Cabe señalar que dentro de este intervalo de tiempos no se observa una variación significativa del grado de reducibilidad. Por esta razón, a menos que se indique lo contrario, los grados de reducibilidad se dan para productos que se hayan calcinado durante 2 horas.

- 65 Así, tras la calcinación durante 2 horas en atmósfera de aire a 600 °C, las composiciones de la invención presentan un grado de reducibilidad de al menos un 95 %. El grado de reducibilidad puede llegar incluso hasta el 100 %.

Así, en el caso de una calcinación durante 2 horas en atmósfera de aire a 700 °C, las composiciones de la invención presentan también un grado de reducibilidad de al menos un 95 %. El grado de reducibilidad puede llegar también en este caso hasta el 100 %. De un modo general, los grados de reducibilidad a 700 °C de las composiciones de la invención son idénticos a los grados de reducibilidad a 600 °C o no presentan variaciones significativas con los medidos a 600 °C.

En el caso de una calcinación durante 2 horas en atmósfera de aire a 900 °C, las composiciones de la invención presentan por otro lado un grado de reducibilidad de al menos un 85 %.

De acuerdo con una realización particular, las composiciones de la invención pueden presentar una proporción de óxido de cerio de no más de un 25 %, un contenido de otro óxido de lantánido de no más de un 15 %, y un grado de reducibilidad de al menos un 80 %, más en particular de al menos un 85 % tras una calcinación en atmósfera de aire a 1000 °C.

Las composiciones de la invención presentan además características particulares de superficie específica.

En primer lugar, tienen un valor elevado de superficie específica a alta temperatura, es decir, tras una calcinación a 1100 °C durante 4 horas la superficie específica de estas composiciones es de al menos 15 m<sup>2</sup>/g, más en particular de al menos 20 m<sup>2</sup>/g y aún más en particular de al menos 25 m<sup>2</sup>/g. Los valores de superficie específica más elevados se obtienen generalmente para las composiciones que comprenden al menos uno de los elementos citados previamente (un lantánido diferente al cerio) y, para los valores de superficie específica más elevados a 1100 °C, un contenido elevado de zirconio, es decir, de al menos un 50 %.

Cabe señalar asimismo que las composiciones de la invención presentan una estabilidad de su superficie específica entre 900 °C y 1000 °C. Para la presente descripción, esta estabilidad se mide por la variación entre la superficie específica (S<sub>900</sub>) presentada tras una calcinación a 900 °C durante 4 horas y la superficie específica (S<sub>1000</sub>) presentada tras una calcinación a 1000 °C durante 4 horas, estando expresada esta variación mediante la relación (S<sub>900</sub> - S<sub>1000</sub>)/S<sub>900</sub> expresada en %. Esta variación entre 900 °C y 1000 °C puede ser de no más de un 25 %, más en particular de no más de un 15 %.

Se puede alcanzar también un cierto grado de estabilidad de la superficie específica entre 1000 °C y 1100 °C. Esta variación, expresada también como la relación (S<sub>1100</sub> - S<sub>1000</sub>)/S<sub>1000</sub>, puede ser de no más de un 30 %, más en particular de no más de un 20 % después de una calcinación durante 4 horas a las temperaturas citadas previamente.

A continuación se describe el procedimiento de preparación de las composiciones de la invención.

La primera etapa del procedimiento consiste, por tanto, en preparar una mezcla acuosa que comprende los compuestos de zirconio, de cerio y, en el caso de la preparación de composiciones a base de uno o más de los elementos citados previamente, de un compuesto de este elemento o estos elementos.

Los compuestos son preferentemente compuestos solubles. Estos pueden ser especialmente sales de zirconio, de cerio y de lantánido. Estos compuestos se pueden seleccionar entre los nitratos, los sulfatos, los acetatos, los cloruros, el nitrato de cerio y amonio o, incluso para el zirconio o el cerio, entre los (oxo)hidróxidos de estos elementos.

A modo de ejemplos, se pueden citar así el sulfato de zirconilo, el nitrato de zirconilo o el cloruro de zirconilo. El nitrato de zirconilo es el más utilizado en general. Se pueden citar también en particular las sales de cerio IV tales como nitratos o el nitrato de cerio y amonio, por ejemplo, que es particularmente adecuado en la presente invención. Se puede usar nitrato cérico. Es ventajoso el uso de sales con una pureza de al menos un 99,5 % y más en particular de al menos un 99,9 %. Una solución acuosa de nitrato cérico se puede obtener, por ejemplo, mediante reacción del ácido nítrico con un óxido cérico hidratado preparado de modo convencional mediante reacción de una solución de una sal cerosa, por ejemplo el nitrato ceroso, y una solución de amoníaco en presencia de agua oxigenada. También es posible en particular usar una solución de nitrato cérico obtenida según el procedimiento de oxidación electrolítica de una solución de nitrato ceroso tal como el descrito en el documento FR-A- 2 570 087, y que constituye en el presente documento una materia prima ventajosa.

Cabe señalar aquí que las soluciones acuosas de las sales de cerio y las sales de zirconilo pueden presentar una cierta acidez libre inicial que se puede ajustar mediante la adición de una base o un ácido. No obstante, es igual de posible usar una solución inicial de sales de cerio y de zirconio que presente eficazmente una cierta acidez libre tal y como se ha mencionado anteriormente, que soluciones que se habrán neutralizado previamente de un modo más o menos exhaustivo. Esta neutralización se puede llevar a cabo mediante la adición de un compuesto básico a la mezcla citada previamente de modo que limite esta acidez. Este compuesto básico puede ser, por ejemplo, una solución de amoníaco o incluso de hidróxidos alcalinos (sodio, potasio,...), aunque es preferente una solución de amoníaco.

Finalmente, cabe señalar que cuando la mezcla de partida contiene un compuesto de cerio en el que este está en forma de Ce III, es preferente introducir durante el proceso un agente oxidante, por ejemplo agua oxigenada. Este agente oxidante se puede usar añadiéndolo al medio de reacción durante la etapa (a) o durante la etapa (b), especialmente al final de esta última.

5 También es posible usar un sol como compuesto de partida del zirconio o del cerio. Por "sol" se designa cualquier sistema constituido por partículas sólidas finas de dimensiones coloidales, es decir, de dimensiones comprendidas entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 500 nm, a base de un compuesto de zirconio o de cerio, siendo este compuesto generalmente un óxido y/o un óxido hidratado de zirconio o de cerio, en suspensión en una fase  
10 líquida acuosa, pudiendo contener además dichas partículas, opcionalmente, cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tal como, por ejemplo, de nitratos, de acetatos de cloruros o de amonio. Se ha de indicar que en tal sol, el zirconio o el cerio se pueden encontrar o bien totalmente en forma de coloides, o bien, simultáneamente, en forma de iones y en forma de coloides.

15 La mezcla se puede obtener indistintamente bien a partir de compuestos inicialmente en estado sólido, que será introducidos a continuación en una reserva de agua, por ejemplo, o bien directamente a partir de soluciones de estos compuestos, seguido del mezclado, en cualquier orden, de dichas soluciones.

20 Una vez obtenida de este modo la mezcla inicial se procede a continuación a su calentamiento, según la segunda etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención.

La temperatura a la que se efectúa dicho tratamiento térmico es de al menos 100 °C. Así, puede estar comprendida entre 100 °C y la temperatura crítica del medio de reacción, en particular entre 100 °C y 350 °C, preferentemente entre 100 °C y 200 °C.

25 La operación de calentamiento se puede llevar a cabo introduciendo la mezcla acuosa que contiene los compuestos citados anteriormente en una cámara cerrada (reactor cerrado de tipo autoclave), procediendo la presión necesaria únicamente del calentamiento del medio de reacción (presión autógena). En las condiciones de temperatura dadas anteriormente, y en el medio acuoso, se puede precisar así, a título informativo, que la presión en el reactor cerrado  
30 puede variar entre un valor superior de 1 bar ( $10^5$  Pa) y 165 bar ( $1,65 \cdot 10^7$  Pa), preferentemente entre 5 bar ( $5 \cdot 10^5$  Pa) y 165 bar ( $1,65 \cdot 10^7$  Pa). Debe entenderse que también es posible ejercer una presión exterior que se añade entonces a la presión producida por el calentamiento.

35 Se puede efectuar también el calentamiento en un reactor abierto para temperaturas próximas a 100 °C.

El calentamiento se puede llevar a cabo en atmósfera de aire o en atmósfera de un gas inerte, preferentemente el nitrógeno en este caso.

40 La duración del tratamiento no es crítica y puede variar, por tanto, dentro de amplios límites, por ejemplo, entre 1 y 48 horas, preferentemente entre 2 y 24 horas. Análogamente, el aumento de temperatura se efectúa a una velocidad que no es crítica, y se puede alcanzar la temperatura de reacción fijada calentando el medio de reacción, por ejemplo entre 30 minutos y 4 horas, dándose estos valores a título meramente indicativo.

45 Al final de esta segunda etapa, se obtiene un precipitado en suspensión en el medio de reacción.

La tercera etapa (c) del procedimiento consiste en llevar el medio de reacción obtenido anteriormente a un pH básico. Esta operación se efectúa añadiendo al medio una base tal como, por ejemplo, una solución de amoniaco.

50 Por "pH básico" se entiende un valor de pH superior a 7, y preferentemente superior a 8.

En esta fase del procedimiento también es posible efectuar una maduración. Esta se puede efectuar directamente en el medio de reacción obtenido tras la adición de la base o sobre una suspensión obtenida tras volver a poner el precipitado en agua. La maduración se efectúa calentando el medio. La temperatura a la que se calienta el medio es de al menos 40 °C, más en particular de al menos 60 °C, y aún más en particular de al menos 100 °C. El medio se  
55 mantiene así a una temperatura constante durante un tiempo que normalmente es de al menos 30 minutos y más en particular de al menos 1 hora. La maduración se puede llevar a cabo a presión atmosférica u, opcionalmente, a una presión más elevada. Cabe señalar que es posible efectuar una segunda maduración tras separar el precipitado del medio de reacción obtenido tras la primera maduración y volver a poner este en agua, efectuándose esta segunda maduración en las condiciones descritas para la primera.

60 El resto del procedimiento se puede llevar a cabo según dos variantes, es decir, según las etapas (d) o (d') descritas anteriormente.

65 De acuerdo con una primera realización correspondiente a la etapa (d), se añade al medio de reacción obtenido en la etapa precedente un aditivo que se selecciona entre los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos, los polietilenglicoles, los ácidos carboxílicos y sus sales, y los tensioactivos de tipo etoxilatos de alcoholes grasos

carboximetilados. En cuanto a este aditivo, se puede hacer referencia a las enseñanzas de la solicitud WO-98/45212 y usar los tensioactivos descritos en este documento.

Como tensioactivos de tipo aniónico se pueden mencionar los etoxicarboxilatos, ácidos grasos etoxilados o propoxilados, especialmente los de la marca ALKAMULS<sup>®</sup>, los sarcosinatos de fórmula R-C(O)N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, las betaínas de fórmula RR'NH-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, siendo R y R' grupos alquilo o alquilarilo, ésteres fosfato, especialmente los de la marca RHODAFAC<sup>®</sup>, sulfatos tal como los sulfatos de alcohol, los sulfatos de éter de alcohol y los etoxilatos de alcanolamida sulfatados, sulfonatos tales como los sulfosuccinatos, los sulfonatos de alquilbenceno o alquilnaftaleno.

Como tensioactivos no iónicos se pueden mencionar los tensioactivos acetilénicos, los alcoholes grasos etoxilados o propoxilados, por ejemplo los de las marcas RHODASURF<sup>®</sup> o ANTAROX<sup>®</sup>, las alcanolamidas, los óxidos de amina, las alcanolamidas etoxiladas, las aminas etoxiladas o propoxiladas de cadena larga, por ejemplo las de la marca RHODAMEEN<sup>®</sup>, los copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, los derivados del sorbitán, el etilenglicol, el propilenglicol, el glicerol, los ésteres de poliglicerilo y sus derivados etoxilados, las alquilaminas, las alquilimidazolininas, los aceites etoxilados y los alquilfenoles etoxilados o propoxilados, especialmente los de la marca IGEPAL<sup>®</sup>. También se pueden citar en particular los productos citados en el documento WO-98/45212 con las marcas IGEPAL<sup>®</sup>, DOWANOL<sup>®</sup>, RHODAMOX<sup>®</sup> y ALKAMIDE<sup>®</sup>.

En cuanto a los ácidos carboxílicos, se pueden usar particularmente los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos y, entre ellos, más en particular los ácidos saturados. Se pueden usar también ácidos grasos y, más en particular, ácidos grasos saturados. Así, se pueden citar en particular los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, hidroxiesteárico, etil-2-hexanoico y behénico. Como ácidos dicarboxílicos se pueden mencionar los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico y sebáico.

También se pueden usar las sales de estos ácidos carboxílicos.

Finalmente, es posible usar un tensioactivo que se selecciona entre los del tipo etoxilatos de alcoholes grasos carboximetilados.

Por "producto del tipo etoxilatos de alcoholes grasos carboximetilados" se entiende los productos constituidos por alcoholes grasos etoxilados o propoxilados que llevan al final de la cadena un grupo -CH<sub>2</sub>-COOH.

Estos productos pueden responder a la fórmula:



en la que R<sub>1</sub> designa una cadena carbonada, saturada o insaturada, cuya longitud generalmente es de no más de 22 átomos de carbono, preferentemente de al menos 12 átomos de carbono; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden ser idénticos y representar hidrógeno o incluso R<sub>2</sub> puede representar un grupo CH<sub>3</sub> y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan hidrógeno; n es un número entero no nulo que puede ir hasta 50 y, más en particular, está comprendido entre 5 y 15, estando incluidos estos valores. Cabe señalar que un tensioactivo puede estar constituido por una mezcla de productos de la fórmula anterior para los cuales R<sub>1</sub> puede ser saturado o insaturado, respectivamente, o incluso productos que llevan a la vez grupos -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- y -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-.

Obviamente es posible usar una mezcla de aditivos del tipo descrito anteriormente.

Tras la adición del tensioactivo, el precipitado se separa opcionalmente del medio líquido mediante cualquier medio conocido.

Otra realización, que se corresponde con la puesta en práctica de la etapa (d'), consiste en separar primero el precipitado del medio de reacción obtenido en la etapa (c), realizando esto mediante cualquier medio conocido, y añadir después el aditivo tensioactivo a este precipitado, mediante impregnación del precipitado o mediante mezclado sólido/sólido en función del estado del tensioactivo usado.

De forma general, la cantidad de aditivo o tensioactivo usado, expresada en porcentaje en peso de aditivo con relación al peso de la composición calculada de óxido está comprendida generalmente entre el 5 % y el 100 %, más en particular entre el 15 % y el 60 %.

La última etapa del procedimiento, la etapa (e), implica una doble calcinación del precipitado obtenido anteriormente.

La primera calcinación se lleva a cabo en atmósfera de un gas inerte o al vacío. El gas inerte puede ser helio, argón o nitrógeno. El vacío es generalmente un vacío primario con una presión parcial de oxígeno inferior a 10<sup>-1</sup> mbar (10 Pa). La temperatura de calcinación es de al menos 900 °C. Una temperatura por debajo de ese valor supone el riesgo de no llevar a un producto que presente las características de reducibilidad dadas anteriormente. El aumento

de la temperatura de calcinación supone un aumento de la reducibilidad que puede alcanzar valores del 100 % a las temperaturas más elevadas. Además, la temperatura se fija a un valor teniendo en cuenta el hecho de que la superficie específica del producto es más pequeña cuanto mayor es la temperatura de calcinación aplicada. Así, por lo general, la temperatura máxima de calcinación es de no más de 1000 °C ya que por encima de ella, la superficie específica corre el riesgo de ser insuficiente. La duración de esta primera calcinación es generalmente de al menos 2 horas, preferentemente de al menos 4 horas y especialmente de al menos 6 horas. Un aumento de esta duración habitualmente da como resultado un aumento del grado de reducibilidad. Evidentemente, la duración se puede fijar en función de la temperatura, un tiempo de calcinación corto requiere una temperatura más elevada.

A continuación se efectúa una segunda calcinación en atmósfera oxidante, por ejemplo, en atmósfera de aire. En ese caso, la calcinación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 600 °C durante un tiempo que es generalmente de al menos 30 minutos. Una temperatura inferior a 600 °C puede hacer difícil la eliminación de los aditivos usados durante las etapas (d) o (d') descritas anteriormente. Se prefiere no superar una temperatura de calcinación de 900 °C.

Las composiciones de la invención tales como las descritas anteriormente, o las obtenidas mediante el procedimiento mencionado previamente, se presentan en forma de polvos, aunque estas pueden conformarse opcionalmente para ser presentadas en forma de gránulos, esferas, cilindros o panales de dimensiones variables. Estas composiciones se pueden aplicar sobre cualquier soporte usado habitualmente en el campo de la catálisis, es decir, especialmente soportes térmicamente inertes. Este soporte se puede seleccionar entre aluminio, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de zirconio, sílice, espinelas, zeolitas, silicatos, fosfatos de silicoaluminio cristalinos, fosfatos de aluminio cristalinos.

Las composiciones se pueden usar también en sistemas catalíticos. Estos sistemas catalíticos pueden comprender un recubrimiento (*wash coat* en inglés) con propiedades catalíticas y a base de estas composiciones, sobre un sustrato del tipo, por ejemplo, monolito metálico o de cerámica. El recubrimiento también puede comprender él mismo un soporte del tipo de los mencionados anteriormente. Este recubrimiento se obtiene mediante el mezclado de la composición con el soporte de modo que formen una suspensión que se puede depositar después sobre el sustrato.

Estos sistemas catalíticos y, más en particular las composiciones de la invención, pueden encontrar numerosas aplicaciones. Así pues, son particularmente adecuados para la catálisis, y por tanto se pueden usar en la misma, de reacciones diversas tales como, por ejemplo, reacciones de deshidratación, hidrosulfuración, hidrodeshidratación, desulfuración, hidrodeshidratación, deshidrohalogenación, reformado, reformado al vapor, craqueo, hidrocraqueo, hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, dismutación, oxidación, deshidrociclación de hidrocarburos u otros compuestos orgánicos, reacciones de reducción y/o de oxidación, en particular de hidrocarburos aromáticos, lineales, ramificados de metano, de CO, la reacción de Claus, el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna, de desmetalización, de metanación, la reacción de desplazamiento, la oxidación catalítica de hollines emitidos por los motores de combustión interna tales como los motores diésel o gasolina que funcionan en régimen bajo. Los sistemas catalíticos y las composiciones de la invención se pueden usar finalmente en combinación con filtros de reducción de NOx.

Entre los usos citados, los tratamientos de los gases de escape de los motores de combustión interna (catálisis post-combustión en automóviles), que ponen en práctica los sistemas catalíticos citados previamente, constituyen una aplicación particularmente ventajosa.

En el caso del uso en catálisis, las composiciones de la invención se pueden usar en combinación con metales preciosos. La invención se refiere, por tanto, a sistemas catalíticos del tipo descrito anteriormente, en los que las composiciones de la invención se usan como soporte de los metales preciosos. La naturaleza de estos metales y las técnicas de incorporación de los mismos en estas composiciones son bien conocidas por el experto en la materia. Por ejemplo, los metales preciosos pueden ser el platino, el rodio, el paladio o el iridio, y se pueden incorporar particularmente en las composiciones mediante impregnación. De acuerdo con una realización particular de la invención, el sistema catalítico contiene paladio como metal precioso. El contenido de metales preciosos en tales sistemas es por lo general de no más de un 10 %, preferentemente de no más de un 5 %, y aún más preferentemente de no más de un 1 %, estando expresada esta cantidad en masa respecto al conjunto metal/composición a base de óxidos de la invención. Este contenido puede variar especialmente en función de la aplicación deseada y de la naturaleza de la composición a base de óxidos.

Es interesante destacar que las composiciones de la invención pueden dar resultados similares a los de las composiciones de la técnica anterior para una cantidad de metal precioso al menos un 10 % inferior.

A continuación se dan ejemplos.

Los ensayos de evaluación que se mencionan en los ejemplos se han llevado a cabo en las condiciones siguientes:

Grado de reducibilidad

El grado de reducibilidad del cerio se midió efectuando una reducción a temperatura programada en un aparato Ohkura Riken TP5000. Este aparato permite medir el consumo de hidrógeno de una composición de acuerdo con la invención en función de la temperatura y deducir a partir de este el grado de reducción del cerio.

Más precisamente, se usa hidrógeno como gas reductor al 10 % en volumen en argón con un flujo de 30 ml/min. El protocolo experimental consiste en pesar 200 mg de la muestra en un recipiente previamente tarado. La muestra se introduce a continuación en una celda de cuarzo que contiene en el fondo lana de cuarzo. Finalmente, la muestra se recubre con lana de cuarzo y se coloca en el horno del aparato de medida. El programa de temperatura es el siguiente:

- oxidación: aumento de temperatura hasta 500 °C con una rampa de aumento de 10 °C/min en atmósfera de O<sub>2</sub> al 5 % v/v en He;
- estado estacionario de 30 min después disminución a 30 °C;
- tratamiento a 30 °C en atmósfera de Ar durante 20 min;
- reducción: aumento de temperatura hasta 900 °C con una rampa de aumento de 20 °C/min en atmósfera de H<sub>2</sub> al 10 % v/v en Ar;
- calibración;
- disminución de la temperatura en atmósfera de Ar de 900 °C a 30 °C.

Durante este programa, se mide la temperatura de la muestra mediante un termopar colocado en la celda de cuarzo encima de la muestra. El consumo de hidrógeno durante la fase de reducción se deduce gracias a la calibración de la variación de la conductividad térmica del flujo gaseoso medida a la salida de la celda usando un detector de conductividad térmica (TCD).

El grado de reducción del cerio se calcula a partir del consumo de hidrógeno medido entre 30 °C y 900 °C.

Ensayo catalítico de tres vías dinámico

Este ensayo permite evaluar en condiciones dinámicas (frecuencia de oscilación de 1 Hz) los rendimientos de catalizadores monometálicos en forma de polvo frente a la eliminación de los contaminantes CO, NO e hidrocarburos. Los hidrocarburos usados en el ensayo son el propano y el propeno. Se efectúan varias mediciones en condiciones isotérmicas haciendo variar la riqueza de la mezcla gaseosa entre los valores 0,980 y 1,015. En la tabla que sigue se da la composición de esta mezcla gaseosa para estos dos valores. La temperatura de evaluación es de 480 °C y la masa del catalizador es de 20 mg mezclado con 150 mg de SiC usado como diluyente inerte. Los rendimientos catalíticos se dan en el COP (*Cross Over Point* en inglés) que se define como el punto de intersección de las curvas de conversión del CO y del NO en función de la riqueza de la mezcla.

Para este ensayo se impregna una composición de acuerdo con la invención con una solución de nitrato del metal precioso, paladio o rodio. En el caso del paladio, se fija un contenido en masa del 0,5 % de paladio elemental. En el caso del rodio, se fija un contenido en masa del 0,1 % o del 0,07 % de rodio elemental. El producto se seca a continuación y se activa en atmósfera de aire a 500 °C durante 4 h. Antes de efectuar el ensayo, se procede al envejecimiento a 950 °C durante 16 h o a 1050 °C durante 48 h, alternando un flujo oxidante 1,8 % v/v de O<sub>2</sub> / 10 % v/v de H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub> c.s.p. con una duración de 5 min, y un flujo reductor de 1,8 % v/v de CO / 10 % v/v de H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub> c.s.p. con una duración de 5 min.

Composición	% v/v Riqueza 0,98	% v/v Riqueza 1,024
CO <sub>2</sub>	14,00	14,00
H <sub>2</sub> O	10,00	10,00
CO	0,40	1,40
O <sub>2</sub>	0,80	0,40
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,0375	0,0375
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0125	0,0125
NO	0,095	0,095
N <sub>2</sub>	resto	resto

Ensayo catalítico de tres vías de activación

Este ensayo de activación (o de *light-off* en inglés) permite evaluar la temperatura a la que los catalizadores de tres vías en forma de polvo alcanzan el 20 % o el 50 % de conversión (T20 o T50) frente a los contaminantes CO, NO e hidrocarburos. El ensayo de activación rico se efectúa con una mezcla gaseosa de riqueza 1,024. El ensayo de activación pobre se efectúa con una mezcla gaseosa de riqueza 0,98. La masa del catalizador de 20 mg se mezcla con 150 mg de SiC usado como diluyente inerte. La conversión con respecto a los contaminantes citados

anteriormente se mide entonces en función de la temperatura que varía entre 200 y 500 °C con una rampa de 25 °C/min. Los rendimientos de activación para cada contaminante se expresan en T20, temperatura a la que se alcanza un 20 % de conversión.

5 Para este ensayo se impregna una composición de acuerdo con la invención con una solución de nitrato de un metal precioso tal como paladio o rodio. El producto se seca a continuación y se activa en atmósfera de aire a 500 °C durante 4 h. Antes de efectuar el ensayo, se procede al envejecimiento a 950 °C durante 16 h o a 1050 °C durante 48 h, alternando un flujo oxidante 1,8 % v/v de O<sub>2</sub> / 10 % v/v de H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub> c.s.p. con una duración de 5 min, y un flujo reductor de 1,8 % v/v de CO / 10 % v/v de H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub> c.s.p. con una duración de 5 min.

10 Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de acuerdo con la invención a base de óxidos de cerio, de zirconio y de lantano en las proporciones respectivas en masa de óxido del 47 %, el 47 % y el 6 %.

15 En las proporciones estequiométricas requeridas para la obtención de la composición anterior, se mezcla una solución de nitrato cérico, una solución de nitrato de lantano y una solución de nitrato de zirconilo.

20 La concentración de esta mezcla (expresada en óxidos de los diferentes elementos) se ajusta a 80 g/l. Esta mezcla se lleva a continuación a 150 °C durante 4 horas.

25 Se añade después una solución de amoníaco al medio de reacción de modo que el pH sea superior a 8,5. El medio de reacción así obtenido se somete a ebullición durante 2 horas. Tras la decantación y posterior trasvase, se vuelve a poner en suspensión el producto sólido y el medio así obtenido se trata durante 1 hora a 100 °C.

La suspensión así obtenida se filtra entonces a través de un embudo Büchner. Se recupera un precipitado que contiene un 35 % en masa de óxido.

30 Se toman 100 g de este precipitado.

Paralelamente, se ha preparado un gel de laurato de amonio en las condiciones siguientes: se introducen 250 g de ácido láurico en 135 ml de amoníaco (12 mol/l) y 500 ml de agua destilada, y se homogeneizan después con una espátula.

35 Se añaden 28 g de este gel a 100 g del precipitado y después se amasa el conjunto hasta obtener una pasta homogénea.

40 La primera calcinación se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 300 cm<sup>3</sup>/min a una temperatura de 1000 °C durante 4 horas en estado estacionario. El producto se recoge después a temperatura ambiente. La segunda calcinación se lleva a cabo en atmósfera de aire con un flujo de 300 cm<sup>3</sup>/min a una temperatura de 600 °C durante 2 horas en estado estacionario.

El producto así obtenido presenta una superficie específica de 27 m<sup>2</sup>/g.

45 A continuación se indican las superficies específicas obtenidas tras calcinaciones posteriores a diferentes temperaturas.

$$\begin{aligned} 4 \text{ h } 1000 \text{ }^\circ\text{C} &= 26 \text{ m}^2/\text{g} \\ 4 \text{ h } 1100 \text{ }^\circ\text{C} &= 23 \text{ m}^2/\text{g} \end{aligned}$$

50 La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 1000 °C y 1100 °C es del 12 %.

55 Por otro lado, se proporcionan a continuación los grados de reducibilidad y una temperatura de reducibilidad máxima tras la calcinación en atmósfera de aire a diferentes temperaturas. Para el valor a 600 °C se trata de un producto como el obtenido a la salida del procedimiento que se ha descrito previamente en este ejemplo. Para el otro valor de temperatura, se trata del mismo producto que se ha sometido después a una calcinación complementaria para el tiempo y la temperatura indicados.

2 h 600 °C	grado de reducibilidad = 100 %	Tmax = 580 °C
2 h 900 °C	grado de reducibilidad = 88 %	

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de acuerdo con la invención a base de óxidos de cerio, de zirconio, de lantano y de itrio en las proporciones respectivas en masa de óxido del 40 %, el 50 %, el 5 % y el 5 %.

5 En las proporciones estequiométricas requeridas para la obtención de la composición anterior, se sigue un procedimiento idéntico al del ejemplo 1. El precursor usado para el itrio es una solución de nitrato de itrio. El precipitado presenta un contenido de óxido del 35 %. Se usan 41,4 g de laurato de amonio por 100 g de precipitado.

10 El producto así obtenido presenta una superficie específica de 36 m<sup>2</sup>/g.

A continuación se indican las superficies específicas obtenidas tras calcinaciones posteriores a diferentes temperaturas.

4 h 1000 °C	= 34 m <sup>2</sup> /g
4 h 1100 °C	= 27 m <sup>2</sup> /g

15 La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 1000 °C y 1100 °C es del 21 %.

20 Por otro lado, se dan los grados de reducibilidad y una temperatura de reducibilidad máxima tras la calcinación en atmósfera de aire a diferentes temperaturas. Para el valor a 600 °C se trata de un producto como el obtenido a la salida del procedimiento que se ha descrito previamente en este ejemplo. Para el otro valor de temperatura, se trata del mismo producto que se ha sometido después a una calcinación complementaria para el tiempo y la temperatura indicados.

2 h 600 °C	grado de reducibilidad	= 96 %	Tmax = 560 °C
2 h 900 °C	grado de reducibilidad	= 88 %	

25 Por otro lado, se dan a continuación los resultados de los ensayos de envejecimiento tales como los descritos previamente y obtenidos respecto al producto obtenido del procedimiento de preparación descrito anteriormente, es decir, en particular tras una primera calcinación de 1000 °C 4 h y una segunda calcinación de 600 °C 2 h.

30 Tras el envejecimiento redox a 950 °C y 16 h, el ensayo catalítico de tres vías de activación en un medio rico indica que este producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio alcanza un 20 % de conversión del NO a 350 °C y un 20 % de conversión del propeno a 360 °C.

35 Tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h, el ensayo catalítico de tres vías de activación en un medio rico indica que este producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio alcanza un 50 % de conversión del NO a 405 °C, un 50 % de conversión del propeno a 408 °C y un 20 % de conversión del CO a 345 °C.

Igualmente, tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h, el ensayo catalítico de tres vías de activación en un medio pobre indica que este producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio alcanza un 50 % de conversión del CO a 360 °C y un 50 % de conversión del propeno a 390 °C.

40 Tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h, el ensayo catalítico de tres vías de dinámico indica una conversión del 95 % en el COP para un producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio. Se obtiene una conversión del 92,5 % en el COP para un producto impregnado con un 0,07 % en masa de rodio. La disminución del 30 % de contenido en masa del rodio conlleva una disminución del COP del 2,5 %.

45 Ejemplo 3

Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de acuerdo con la invención a base de óxidos de cerio, de zirconio, de lantano y de neodimio en las proporciones respectivas en masa de óxido del 21 %, el 72 %, el 2 % y el 5 %.

50 En las proporciones estequiométricas requeridas para la obtención de la composición anterior, se sigue un procedimiento idéntico al del ejemplo 1. El precursor usado para el neodimio es una solución de nitrato de neodimio. El precipitado presenta un contenido de óxido del 30 %. Se usan 35,5 g de laurato de amonio por 100 g de precipitado.

55 El producto así obtenido presenta una superficie específica de 40 m<sup>2</sup>/g.

A continuación se indican las superficies específicas obtenidas tras calcinaciones posteriores a diferentes temperaturas.

4 h 1000 °C	= 38 m <sup>2</sup> /g
4 h 1100 °C	= 27 m <sup>2</sup> /g

La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 1000 °C y 1100 °C es del 29 %.

5 Por otro lado, se dan a continuación los grados de reducibilidad y una temperatura de reducibilidad máxima tras la calcinación en atmósfera de aire a diferentes temperaturas. Para el valor a 600 °C se trata de un producto como el obtenido a la salida del procedimiento que se ha descrito previamente en este ejemplo. Para el otro valor de temperatura, se trata del mismo producto que se ha sometido después a una calcinación complementaria para el tiempo y la temperatura indicados.

2 h 600 °C	grado de reducibilidad = 100 %	Tmax = 540 °C
2 h 900 °C	grado de reducibilidad = 90 %	
2 h 1000 °C	grado de reducibilidad = 87 %	

10 Por otro lado, se dan a continuación los resultados obtenidos respecto al producto obtenido del procedimiento de preparación descrito anteriormente, es decir, en particular tras una primera calcinación de 1000 °C 4 h y una segunda calcinación de 600 °C 2 h tras los ensayos catalíticos de tres vías descritos previamente.

15 El test catalítico de tres vías dinámico indica una conversión del 94 % en el COP para un producto impregnado con un 0,5 % en masa de paladio. Para una riqueza de 1,005 el grado de conversión de los NOx medido en este ensayo es del 99 %.

20 En el ensayo catalítico de tres vías de activación en medio rico, este producto impregnado con un 0,5 % en masa de paladio consigue un 20 % de conversión del NO a una temperatura de 400 °C.

#### Ejemplo 4

25 Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de acuerdo con la invención a base de óxidos de cerio, de zirconio y de lantano en las proporciones respectivas en masa de óxido del 30 %, el 42 % y el 28 %.

En las proporciones estequiométricas requeridas para la obtención de la composición anterior, se sigue un procedimiento idéntico al del ejemplo 1. El precipitado presenta un contenido de óxido del 34 %. Se usan 40 g de laurato de amonio por 100 g de precipitado.

30 El producto así obtenido presenta una superficie específica de 23 m<sup>2</sup>/g y un grado de reducibilidad del 98 % a 600 °C, la temperatura máxima de reducibilidad es de 625 °C.

35 A continuación se indican las superficies específicas obtenidas tras calcinaciones posteriores a diferentes temperaturas.

4 h 1000 °C	= 21 m <sup>2</sup> /g
4 h 1100 °C	= 17 m <sup>2</sup> /g

40 La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 1000 °C y 1100 °C es del 19 %.

#### Ejemplo 5 comparativo

45 Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición semejante a la del ejemplo 3, es decir, a base de óxidos de cerio, de zirconio, de lantano y de neodimio en las proporciones respectivas en masa de óxido del 21 %, el 72 % el 2 % y el 5 %.

En un vaso de precipitados agitado se introducen 900 ml de nitrato de zirconilo (80 g/l), 42,3 ml de nitrato de cerio en estado de oxidación III (496 g/l), 4,4 ml de nitrato de lantano (454 g/l) y 9,5 ml de nitrato de neodimio (524 g/l). Después se completa con agua destilada de modo que se obtenga 1 litro de una solución de estos nitratos.

50 En un reactor agitado se introducen 250 ml de una solución de amoniaco (12 mol/l), 74 ml de agua oxigenada (110 volúmenes) y se completa después con agua destilada de modo que se obtenga un volumen total de 1 litro.

55 La solución de nitratos se introduce al cabo de una hora en el reactor con agitación constante a fin de obtener una suspensión.

La suspensión obtenida se coloca en un autoclave de acero inoxidable equipado con un medio de agitación. La temperatura del medio se lleva a 150 °C durante 2 horas con agitación.

## ES 2 585 235 T3

La suspensión así obtenida se filtra entonces a través de un embudo Büchner. Se recupera un precipitado de color amarillo claro que contiene un 23 % en masa de óxido. Se toman 76 g de este precipitado.

5 Paralelamente, se ha preparado un gel de laurato de amonio en las condiciones siguientes: se introducen 250 g de ácido láurico en 135 ml de amoníaco (12 mol/l) y 500 ml de agua destilada, y se homogeneizan después con una espátula.

10 Se añaden 21 g de este gel a 76 g del precipitado en un molino de bolas y después se muele el conjunto hasta obtener una pasta homogénea.

A continuación, el producto se calcina en atmósfera de aire a 700 °C durante 4 horas en estado estacionario.

El producto así obtenido presenta una superficie específica de 80 m<sup>2</sup>/g.

15 A continuación se indican las superficies específicas obtenidas tras calcinaciones posteriores a diferentes temperaturas.

4 h 900 °C	= 55 m <sup>2</sup> /g
4 h 1000 °C	= 43 m <sup>2</sup> /g
4 h 1100 °C	= 22 m <sup>2</sup> /g

20 La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 1000 °C y 1100 °C es del 49 %.

La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 900 °C y 1000 °C es del 22 %.

25 Se indican a continuación los valores de reducibilidad tras la calcinación a diferentes temperaturas. Para el valor a 700 °C se trata de un producto como el obtenido a la salida del procedimiento que se ha descrito previamente en este ejemplo. Para los otros valores de temperatura, se trata del mismo producto que se ha sometido después a una calcinación complementaria para el tiempo y la temperatura indicados.

4 h 700 °C	grado de reducibilidad = 85 %
2 h 900 °C	grado de reducibilidad = 80 %
2 h 1000 °C	grado de reducibilidad = 78 %

30 El test catalítico de tres vías dinámico indica una conversión del 86 % en el COP para un producto impregnado con un 0,5 % en masa de paladio. Para una riqueza de 1,005 el grado de conversión de los NOx medido en este ensayo es del 89 %.

35 En el ensayo catalítico de tres vías de activación en medio rico, este producto impregnado con un 0,5 % en masa de paladio consigue un 20 % de conversión del NO a una temperatura de 415 °C.

### Ejemplo 6 comparativo

40 Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición semejante a la del ejemplo 2, es decir, a base de óxidos de cerio, de zirconio, de lantano y de itrio en las proporciones respectivas en masa de óxido del 40 %, el 50 %, el 5 % y el 5 %.

45 En las proporciones estequiométricas requeridas para la obtención de la composición anterior, se sigue un procedimiento idéntico al del ejemplo 5. El precursor usado para el itrio es una solución de nitrato de itrio. El precipitado presenta un contenido de óxido del 25 %. Se usan 29 g de laurato de amonio por 100 g de precipitado.

El producto así obtenido presenta una superficie específica de 73 m<sup>2</sup>/g.

50 A continuación se indican las superficies específicas obtenidas tras calcinaciones posteriores a diferentes temperaturas.

4 h 900 °C =	54 m <sup>2</sup> /g
4 h 1000 °C =	m <sup>2</sup> /g
4 h 1100 °C =	20 m <sup>2</sup> /g

55 La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 1000 °C y 1100 °C es superior al 53 %.

La variación de la superficie específica para temperaturas de calcinación comprendidas entre 900 °C y 1000 °C es del 26 %.

5 Se indican a continuación los valores de reducibilidad tras la calcinación a diferentes temperaturas. Para el valor a 700 °C se trata de un producto como el obtenido a la salida del procedimiento que se ha mencionado previamente en este ejemplo. Para el otro valor de temperatura, se trata del mismo producto que se ha sometido después a una calcinación complementaria para el tiempo y la temperatura indicados.

2 h 700 °C                      grado de reducibilidad = 68 %  
2 h 900 °C                      grado de reducibilidad = 63 %

10 Por otro lado, se dan a continuación los resultados de los ensayos de envejecimiento tales como los descritos previamente y obtenidos respecto al producto obtenido del procedimiento de preparación descrito anteriormente para el ejemplo 5, es decir, tras una primera calcinación de 700 °C 4 h.

15 Tras el envejecimiento redox a 950 °C/16 h, el ensayo catalítico de tres vías de activación en un medio rico indica que este producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio alcanza un 20 % de conversión del NO a 390 °C y un 20 % de conversión del propeno a 395 °C.

20 Tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h, el ensayo catalítico de tres vías de activación en un medio rico indica que este producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio alcanza un 50 % de conversión del NO a 430 °C, un 50 % de conversión del propeno a 426 °C y un 20 % de conversión del CO a 365 °C.

25 Tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h, el ensayo catalítico de tres vías de activación en un medio pobre indica que este producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio alcanza un 50 % de conversión del CO a 390 °C y un 50 % de conversión del propeno a 450 °C.

30 Tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h, el ensayo catalítico de tres vías de dinámico indica una conversión del 91 % en el COP para un producto impregnado con un 0,1 % en masa de rodio. Se obtiene una conversión del 84 % en el COP para un producto impregnado con un 0,07 % en masa de rodio. La disminución del 30 % de contenido en masa del rodio conlleva una disminución del COP del 6 %.

35 En la Tabla 1 siguiente se resumen los resultados en el COP del ensayo catalítico de tres vías dinámico tras el envejecimiento redox a 1050 °C/48 h para las composiciones de los ejemplo 2 y 6 que presentan los mismos contenidos de óxidos.

Tabla 1

		Grado de conversión en el COP	
		Ejemplo 2	Ejemplo 6 comparativo
Contenido de rodio			
(1)	0,1 %	95 %	91 %
(2)	0,07 %	92,5 %	84 %
Variación del grado de conversión entre (1) y (2) en %		2,5	6

40 Parece que la composición de la invención presenta una variación de sus propiedades catalíticas claramente inferior que la de la composición comparativa cuando el contenido de rodio disminuye un 30 % pero también sus propiedades para el contenido menor de rodio siguen siendo superiores a las de la composición comparativa para el contenido mayor.

45 En la Tabla 2 siguiente se resumen los resultados en el COP de los ensayos catalíticos de tres vías dinámico y de activación para las composiciones de los ejemplos 3 y 5, que presentan los mismos contenidos de óxidos, e impregnados con un 0,5 % en masa de paladio.

Tabla 2

	Ejemplo 3	Ejemplo 5 comparativo
Ensayo 3 vías dinámico:		
% en el COP	94 %	86 %
Grado de conversión de los NOx (riqueza 1,005)	99 %	89 %
Ensayo 3 vías de activación medio rico:		

## ES 2 585 235 T3

	Ejemplo 3	Ejemplo 5 comparativo
Temperatura para un 20 % de conversión del NO	400 °C	415 °C

Se observa que la composición de la invención presenta con el paladio una eficacia elevada y superior a la del ejemplo comparativo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición a base de óxido de zirconio y de óxido de cerio, caracterizada por que presenta una proporción de óxido de cerio de no más de un 50 % en masa, una superficie específica tras una calcinación de 4 horas a 1100 °C de al menos 15 m<sup>2</sup>/g y un grado de reducibilidad que puede ser:
- de al menos un 95 % tras una calcinación de 2 horas en atmósfera de aire a 600 °C; o
  - de al menos un 95 % tras una calcinación de 2 horas en atmósfera de aire a 700 °C; o
  - de al menos un 85 % tras una calcinación de 2 horas en atmósfera de aire a 900 °C;
- 10 estando calculado este grado de reducibilidad a partir de un consumo de hidrógeno medido entre 30 °C y 900 °C.
- 15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que comprende además al menos un óxido de otro elemento seleccionado entre los lantánidos distintos al cerio.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que comprende al menos un óxido de un lantánido seleccionado entre el itrio, el lantano, el neodimio y el praseodimio.
- 20 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta una proporción de óxido de cerio de no más de un 45 %.
5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que presenta una proporción de óxido de cerio de no más de un 40 %.
- 25 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que presenta una proporción de óxido de cerio de no más de un 25 %, un contenido de otro óxido de lantánido de no más de un 15 % y un grado de reducibilidad de al menos un 80 %, más en particular de al menos un 85 %, tras una calcinación en atmósfera de aire a 1.000 °C.
- 30 7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta una superficie específica tras una calcinación de 4 h a 1100 °C de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, más en particular de al menos 25 m<sup>2</sup>/g.
- 35 8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizada por que presenta un contenido de lantánido comprendido entre un 3 % y un 35 %.
9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta una variación de superficie específica de no más de un 30 %, más en particular de no más de un 20 %, tras una calcinación de 4 h a 1000 °C y después de 4 h a 1100 °C.
- 40 10. Procedimiento de preparación de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- (a) formar una mezcla acuosa que comprende compuestos de zirconio, de cerio y, opcionalmente, de un elemento previamente citado;
  - (b) calentar la mezcla así formada a una temperatura de al menos 100 °C mediante lo cual se obtiene un precipitado en suspensión en el medio de reacción;
  - (c) llevar el medio de reacción obtenido tras el calentamiento a un pH básico;
  - (d) o bien añadir primero un aditivo, seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos no iónicos, los polietilenglicoles, los ácidos carboxílicos y sus sales, y los tensioactivos de tipo etoxilatos de alcoholes grasos carboximetilados, al medio obtenido en la etapa anterior y separar a continuación dicho precipitado;
  - (d') o bien separar primero el precipitado del medio obtenido en la etapa (c) y añadir a continuación dicho aditivo al precipitado;
  - (e) efectuar una primera calcinación del precipitado así obtenido en atmósfera de un gas inerte o al vacío a una temperatura de al menos 900 °C y después una segunda calcinación en atmósfera oxidante a una temperatura de al menos 600 °C.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que al final de la etapa (c) se efectúa un envejecimiento del medio de reacción calentando el medio a una temperatura de al menos 40 °C.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que se usan como compuestos del zirconio, del cerio y del elemento citado previamente un compuesto seleccionado entre los nitratos, los sulfatos, los acetatos, los cloruros, el nitrato de cerio y amonio.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que la segunda calcinación se efectúa en atmósfera de aire.

14. Sistema catalítico, caracterizado por que comprende, como soporte, una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 u obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13 y paladio soportado por dicha composición.
- 5 15. Procedimiento para el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna, caracterizado por que se usa como catalizador un sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 14.