

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 480**

51 Int. Cl.:

C01G 45/00	(2006.01)	C02F 1/28	(2006.01)
B01J 20/00	(2006.01)	C02F 1/72	(2006.01)
B01J 20/06	(2006.01)	C02F 101/18	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)	C02F 101/30	(2006.01)
B01D 35/02	(2006.01)	C02F 101/20	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)	C02F 101/34	(2006.01)
B01J 23/34	(2006.01)		
B01D 53/86	(2006.01)		
B01D 53/02	(2006.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2012 PCT/IT2012/000172**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12168957**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12735956 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2718231**

54 Título: **Materiales compuestos nanoestructurados basados en composiciones de manganeso y cerio, utilizables como catalizadores de oxidación y/o adsorbentes moleculares**

30 Prioridad:

10.06.2011 IT RM20110292

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2017

73 Titular/es:

**ECO-RIGEN S.R.L. (100.0%)
Contrada Piana Del Signore, Raffineria Gela,
Casella Postale 61
03012 Gela Centro (CI), IT**

72 Inventor/es:

**ARENA, FRANCESCO y
SPADARO, LORENZO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 601 480 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

Materiales compuestos nanoestructurados basados en composiciones de manganeso y cerio, utilizables como catalizadores de oxidación y/o adsorbentes moleculares

5 La presente invención se refiere a un material compuesto nanoestructurado basado en composiciones de manganeso y cerio, en particular para uso en procedimientos para la retirada de contaminantes.

Más en detalle, la invención se refiere a materiales de dicho tipo, para la aplicación como catalizadores en procedimientos para la retirada de contaminantes que están presentes en fases líquidas o gaseosas, mediante adsorción y oxidación.

10 Aún más en detalle, la invención se refiere al descubrimiento de una nueva clase de composiciones catalíticas nanoestructuradas, basadas en compuestos vítreos subestequiométricos (subóxidos) de manganeso (Mn) y nanopartículas cristalinas ultrafinas (es decir, con un diámetro comprendido en el intervalo 1-6 nm) de compuestos de cerio (Ce), que pueden usarse en el campo medioambiental como catalizadores redox, materiales adsorbentes y eliminadores rápidos de metales pesados.

15 Como se sabe, en el presente, el procedimiento de oxidación en fase líquida, que se refiere principalmente al tratamiento de aguas residuales de un tipo especial [Catalysis Today, vol. 53, (1999) p. 81], en donde por especial se quiere decir aguas residuales que tienen un origen industrial o civil y que contienen compuestos tóxicos y/o compuestos que son refractarios a los procedimientos habituales de depuración biológica, son el centro de una intensa actividad científica y tecnológica en todo el mundo.

20 Hasta la fecha, los tratamientos oxidativos aplicados a las aguas residuales de origen industrial, que usan oxígeno/aire como agente oxidante, se realizan a temperaturas y presiones generalmente altas. Existen otros tipos de tratamientos en presencia de oxidantes químicos (tales como por ejemplo H_2O_2 , O_3 , $KMnO_4$) que permiten trabajar en condiciones menos críticas, pero tales oxidantes resultan ser muy caros. Todos estos tratamientos son necesarios para la mineralización de compuestos orgánicos e inorgánicos que son escasamente biodegradables y que, por lo tanto, serían tóxicos para la flora y la fauna, pero tienen el inconveniente de ser muy costosos en términos de costes de inversión, fijos y operativos [Catalysis Today, vol. 53, (1999) p. 81].

25 Para solucionar este problema, es decir, para obtener una mitigación suficiente de las condiciones de operación de los procedimientos oxidativos que usan aire/oxígeno y una mejora global de su eficacia y costes, se propuso el uso de catalizadores sólidos adecuados [Ind. Eng. Chem. Res., vol. 27 (1988) p. 718]. El uso de estos catalizadores promueve la cinética de las reacciones de oxidación de los contaminantes, permitiendo así la realización de los procedimientos en condiciones de temperatura y presión más suaves y tiempos de residencia considerablemente reducidos en comparación con los procedimientos no catalíticos [Chem. Eng. Journal, vol. 73 (1999) p. 149].

30 En este contexto, los catalizadores heterogéneos basados en metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, etc.) soportados en óxidos refractarios tales como alúmina, sílice, titania, ceria, más y mezclas de los mismos, exhiben mayor actividad en la oxidación de diversos tipos de contaminantes, y en particular en relación a polímeros orgánicos (PEG), compuestos fenólicos, ácido acético y amoníaco [Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37 (1998) p. 309].

35 Sin embargo, además de ser muy caros, estos materiales son generalmente sensibles a fenómenos de desactivación tales como ensuciamiento, sinterización y lixiviación de la fase activa. A estos fenómenos, se añade también el envenenamiento de sitios activos, causado por la adsorción sobre el catalizador de contaminantes y productos de descomposición de los mismos, que dañan irreversiblemente la eficacia y estabilidad química del mismo [Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37 (1998) p. 309].

40 En paralelo, varios estudios han mostrado que catalizadores basados en óxidos de cobre u otros metales no nobles (p.ej., Co, Zn y Ti) fueron eficaces y reactivos en reacciones de oxidación de fenol en fase líquida con aire/oxígeno (CWAO) a temperaturas comprendidas entre 160 y 250 °C.

45 Imamura et al. [Ind. Eng. Chem. Res., vol. 38 (1999) p. 1743] propusieron sistemas catalíticos basados en la combinación de óxidos de manganeso, cerio, cobalto y bismuto concebidos específicamente para aumentar la eficacia de la oxidación en fase líquida de varios tipos de contaminantes. Los sistemas catalíticos basados en óxidos de manganeso y cerio denotan propiedades oxidantes con respecto al fenol a una temperatura de 150 °C.

50 Hocevar et al. [Journal of Catalysis, vol. 184 (1999) p. 39] describieron un avance adicional en el desarrollo de catalizadores que son activos en los procedimientos de oxidación de fenol en fase líquida con aire/oxígeno, proponiendo sistemas catalíticos basados en óxidos de cobre y cerio preparados por coprecipitación. Estos catalizadores, que son estabilizados por medio de tratamientos de calcinación a alta temperatura (900 °C), muestran una buena resistencia a los fenómenos de envenenamiento (envenenamiento) por polímeros orgánicos.

Hocevar et al. [Applied Catalysis, B: Environmental, vol. 28 (2000) p. 113] han mejorado posteriormente los sistemas catalíticos basados en óxidos de cobre y cerio usando la metodología preparativa sol-gel.

Arena et al. [Applied Catalysis, B: Environmental, vol. 45 (2003) p. 51] han mostrado posteriormente que la actividad de catalizadores basados en óxidos de cobre y cerio derivados realmente de la acción en fase homogénea de los iones Cu^{2+} liberados en disolución por el mismo catalizador en las fases iniciales de la reacción.

5 Santos et al. [Environmental Science and Technology, vol. 38 (2004) p. 133] han mostrado que, para usar los catalizadores de cobre, obviando los fenómenos de lixiviación, era posible realizar la reacción de oxidación de fenol en fase líquida con aire/oxígeno bajo pH básico (> 8), mediante el uso de amortiguadores de carbonato/bicarbonato. Sin embargo, adoptando un pH básico se consiguió solamente una reducción parcial de la toxicidad del efluente debida a la presencia de fenoles, pero no la mineralización de la carga orgánica.

10 Además, se demostró que los catalizadores basados en óxidos de manganeso y cerio operan la mineralización del fenol a temperaturas por debajo de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones parciales de oxígeno menores que 5 MPa (50 atm), presentando de todos modos fenómenos de desactivación debida a ensuciamiento de las especies adsorbidas [Ind. Eng. Chem. Res., vol. 43 (2004) p. 5089].

15 Imamura et al. [Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, (1985) p. 75] describieron la preparación de un material compuesto basado en óxido de manganeso y óxido de cerio obtenido por coprecipitación de manganeso y cerio, en la forma de sus respectivos hidróxidos y/o óxidos, de una disolución, usando hidróxido de sodio. El precipitado se retiró de la disolución de precipitación, y se calcinó a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtener el catalizador.

La solicitud de patente internacional WO 2001/45833 describe diversas composiciones catalíticas basadas en óxido de cerio.

20 El documento US 2003/0166987 describe la preparación de catalizadores basados en óxidos de manganeso y cerio para ser usados en la destrucción de compuestos orgánicos en fase líquida, obtenidos por coprecipitación y tratamiento posterior con calor a una temperatura entre 100 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. El catalizador fue identificado como un material cristalino caracterizado por un tamaño de partícula de 30 - 7.000 nm y un área de superficie total de 60 - $120\text{ m}^2/\text{g}$.

25 El documento US 2004/0192947 describe la preparación de un catalizador que consiste en una matriz de minerales y, más específicamente, una matriz de sílice que contiene en su interior algunas partículas de óxidos metálicos.

Larachi [Topics in Catalysis, vol. 33, n. 1-4, p. 109-134 (2005)] describe la aplicación de los óxidos de manganeso en la catálisis oxidativa en fase líquida (CWO).

30 La solicitud de patente internacional WO2007/069238 reivindica una nueva metodología que permite la preparación de catalizadores que consisten en una mezcla de Mn_2O_3 y CeO_2 con alto grado de cristalinidad y mayor área de superficie total (es decir, 200 - $300\text{ m}^2/\text{g}$), preparada por coprecipitación alcalina de iones de cerio y manganeso dentro de una matriz mesoporosa (tipo SBA), calcinación del sistema a alta temperatura ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) y disolución posterior de la misma matriz por grabado en disolución alcalina (nanocolado).

35 Arena et al. ["Optimization of the MnCeOx system for the catalytic wet oxidation of phenol with oxygen (CWAO)", Applied Catalysis B: Environmental Elsevier, Amsterdam, NL, vol. 85, no. 1-2, 17 de diciembre de 2008 (2008-12-17). Páginas 40-47, XP025693229] describen un sistema de MnCeOx para la oxidación catalítica en húmedo de fenol con oxígeno.

40 Arena et al. ["Basic evidence of the molecular dispersion of MnCeOx catalysts synthesized via a novel "redox precipitation" route", Chem. Mater., Vol. 19, 3 de febrero de 2007 (2007-02-03) p. 2269-2276, XP002666679] describen un óxido compuesto nanoestructurado que comprende dominios de ceria cristalina que tienen un tamaño de 3 a 5 nm incrustados en una matriz de MnOx prevalentemente amorfa y la preparación de catalizadores basados en óxidos altamente dispersados de manganeso y cerio obtenidos por coprecipitación alcalina de cerio y manganeso tetravalentes (Ce^{4+} y Mn^{4+}) generados in situ por oxidación de sales de cerio trivalente (Ce^{3+}) y manganeso divalente (Mn^{2+}) con permanganato de potasio (KMnO_4), que son activos en la reacción de oxidación de fenol en fase líquida [Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 46 (2007) p. 6724] ["Synthesis of highly dispersed MnCeOx catalysts via a novel "redox precipitation" route", Materials Research Bulletin, Elsevier, Kidlington, GB, vol. 43, no. 3, 30 de enero de 2008 (2008-01-30), páginas 539-545, XP022441585].

50 Arena et al. ["Nanosize effects, Physicochemical properties and catalytic oxidation patterns of the redox-precipitated MnCeOx system", Journal of Physical Chemistry C, vol 113, 26 de enero de 2009 (2009-01-26), páginas 2822-2829, XP002666680] describen óxidos compuestos basados en cerio y manganeso que muestran dominios de ceria de tamaño nanométrico que tienen un tamaño menor que 5 nm incrustados en una matriz de (sub)óxido de manganeso prevalentemente amorfo.

55 Del razonamiento anterior se desprende que, hasta la fecha, los catalizadores basados en óxidos de manganeso y cerio se preparan industrialmente por co-precipitación convencional [documento US 2003/0166987]. La estructura de los catalizadores basados en óxidos de manganeso y cerio preparados por coprecipitación es el resultado de un proceso de agregación de materia caótica, por lo tanto, no controlable. La técnica de coprecipitación no permite estructurar el material a un nivel de tamaño nanométrico. Por el contrario, esta técnica solamente permite obtener

catalizadores basados en óxidos de manganeso y cerio en los que la fase metaestable está constituida por una matriz de óxido de manganeso amorfa subestequiométrica.

En el presente, por lo tanto, la técnica de coprecipitación no puede asegurar favorablemente la dispersión de los diferentes elementos y/o fases sólidas ni la extensión del área de superficie total y porosidad del material.

5 A la luz de lo anterior, es evidente la necesidad de conseguir composiciones catalíticas con propiedades estructurales mejoradas y nuevos materiales con propiedades químicas y físicas mejoradas que puedan usarse ventajosamente en la retirada de moléculas altamente contaminantes y difíciles de retirar.

10 En este contexto se incluye la solución según la presente invención, que tiene el objetivo de proporcionar composiciones catalíticas nanoestructuradas comprendidas de compuestos vítreos subestequiométricos de manganeso y de partículas ultrafinas de compuestos de cerio altamente activas en la retirada de contaminantes que están presentes en fases líquida o gaseosa, mediante adsorción y oxidación, así como un procedimiento para su preparación.

Un objetivo de la presente invención es por lo tanto la realización de composiciones catalíticas nanoestructuradas innovadoras, comprendidas de:

15 - al menos un compuesto vítreo subestequiométrico de manganeso (Mn), comprendiendo dichos óxidos subestequiométricos de manganeso manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn;

20 - al menos un compuesto de cerio (Ce) en la forma de nanopartículas cristalinas ultrafinas (diámetro 1-10 nm, preferiblemente 1-6 nm),

que puede usarse en procedimientos de descontaminación de efluentes líquidos y gaseosos, como catalizadores redox y/o como filtros adsorbentes.

25 En particular, el procedimiento de preparación de las nuevas composiciones catalíticas nanoestructuradas según la presente invención permite controlar favorablemente el tamaño de las cristalitas de los compuestos de cerio, para el beneficio de la actividad de la oxidación.

Además, el procedimiento de preparación de las nuevas composiciones catalíticas nanoestructuradas según la presente invención permite controlar favorablemente la extensión del área de superficie total y la porosidad de las composiciones en sí, para el beneficio de la propiedad de adsorción.

30 Aún más, el procedimiento de preparación de las nuevas composiciones catalíticas nanoestructuradas según la presente invención permite controlar favorablemente la dispersión de los diversos componentes que están presentes en las mismas composiciones, para el beneficio de la reactividad química y de la actividad catalítica en los procedimientos de oxidación en presencia de aire/oxígeno.

35 Además, según un aspecto preferido de la presente invención, se propone la adición de algunos metales (tales como por ejemplo V, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Sn, Ga, Gd, Y, Zr, Al, Si, K, Li, Pb, Cs) dentro de las composiciones catalíticas nanoestructuradas comprendidas de compuestos vítreos subestequiométricos de manganeso y nanopartículas ultrafinas de compuestos de cerio según la presente invención, a fin de mejorar su rendimiento en los procesos de adsorción y oxidación.

40 Este y otros resultados se obtienen según la presente invención que propone un material compuesto nanoestructurado con propiedades catalíticas con características óptimas con respecto a: tamaño de poro, extensión de la superficie activa, posición y, por lo tanto, accesibilidad, de los sitios activos, y selectividad de los sitios activos en sí.

El fin de la presente invención es por lo tanto el de proponer un material compuesto nanoestructurado basado en composiciones de manganeso y cerio, que permite vencer los límites de las soluciones según la técnica anterior y conseguir los resultados técnicos descritos previamente.

45 Un objeto adicional de la invención es que dicho material pueda producirse con costes sustancialmente bajos, en lo que se refiere tanto a los costes de producción como los costes de mantenimiento.

Un objeto no menos importante de la invención es el de realizar un material compuesto nanoestructurado que sea sustancialmente sencillo, seguro y fiable en su uso como catalizador y/o filtro adsorbente.

50 Es por lo tanto un primer objeto específico de la presente invención un material compuesto nanoestructurado basado en composiciones de manganeso y cerio, como se define en la reivindicación 1.

Un segundo y un tercer objeto específico de la presente invención consiste en dos procedimientos de producción de dicho material.

Es después un cuarto objeto específico de la presente invención el uso de dicho material como catalizador y/o filtro adsorbente en los procedimientos de retirada de moléculas altamente contaminantes que son difíciles de retirar.

Finalmente, es un quinto objeto específico de la presente invención un procedimiento para la retirada de contaminantes por medio de dicho material.

5 Clase de los materiales catalíticos según la presente invención

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que los catalizadores que forman el objeto de la presente patente constituyen una nueva clase de materiales nanoestructurados, dado que se obtienen por medio de un procedimiento original y controlado de agregación y estructuración de unidades nanoscópicas básicas que tienen la función de bloques de construcción.

10 Además, sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la estructura de los catalizadores que forman el objeto de la presente invención es original y completamente innovadora en comparación con la de los catalizadores según la técnica anterior, dado que, hasta la fecha, no hay ejemplos de catalizadores nanoestructurados basados en compuestos vítreos subestequiométricos (subóxidos) de manganeso (Mn), que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanopartículas cristalinas ultrafinas (es decir, con un diámetro comprendido entre 1 y 10 nm, preferiblemente entre 1 y 6 nm) de compuestos de cerio (Ce).

Composición química de los materiales catalíticos según la presente invención

20 Es un objeto de la presente invención la realización de composiciones catalíticas nanoestructuradas innovadoras, comprendidas de:

- al menos un compuesto vítreo subestequiométrico de manganeso (Mn), que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn;

25 - al menos un compuesto de cerio (Ce) en la forma de nanopartículas cristalinas ultrafinas (diámetro 1-10 nm, preferiblemente 1-6 nm).

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el papel sinérgico mostrado por los dos compuestos (es decir, Mn y Ce) en las composiciones que forman el objeto de la presente invención promueve los procesos de transferencia electrónica e iónica (es decir, O^{2-}) en procesos redox, mejorando los rendimientos catalíticos de las composiciones en sí.

30 En el contexto de la presente invención, la expresión "al menos un compuesto de manganeso" pretende designar uno o más que un compuesto de manganeso (Mn). Pueden usarse convenientemente mezclas de más compuestos de manganeso (Mn) para los fines de la invención.

35 En lo sucesivo, la expresión "compuesto de manganeso" pretende, para los fines de la presente invención, estar en forma tanto plural como singular, es decir, la formulación química inventiva puede comprender uno o más que un compuesto de manganeso (Mn).

El término compuesto de manganeso (Mn) pretende designar cualquier compuesto en el que está presente al menos un átomo de manganeso, independientemente de su estado de valencia.

40 Por lo tanto, el compuesto de manganeso puede comprender manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y dichos manganatos pueden comprender manganeso bivalente (MnII), manganeso trivalente (MnIII), manganeso tetravalente (MnIV), manganeso hexavalente (MnVI) y manganeso heptavalente (MnVII), y también puede comprender mezclas de los mismos.

45 El uso de los manganatos en la composición catalítica según la presente invención puede considerarse conveniente si están presentes en una cantidad de al menos 25%, más preferiblemente al menos 35%, aún más preferiblemente al menos 45%, con respecto al peso total de la composición catalítica. La cantidad máxima de manganatos no estará limitada con respecto al peso total de la composición catalítica; en general se considerará conveniente una cantidad máxima de este compuesto de 75%, más preferiblemente de 65%, aún más preferiblemente de 55%.

El compuesto de manganeso (Mn) actúa como fase catalíticamente activa en reacciones de oxidación y reducción de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, ya estén presentes en fase gaseosa o líquida o en ambas fases.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención el compuesto de manganeso (Mn) es una mezcla vítrea de varios óxidos subestequiométricos (subóxidos) de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn.

En particular, dicha mezcla vítrea de óxidos subestequiométricos (subóxidos) de manganeso pueden incorporar iones de otros elementos químicos diferentes del manganeso (heteroiones), es decir, los cationes de los elementos Ce, V, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Sn, Ga, Gd, Y, Zr, Al, Si, La, K, Li, Pb, Cs, o mezclas de los mismos.

5 Entre dichos heteroiones, son más preferidos los elementos titanio (Ti), circonio (Zr) y cerio (Ce), los elementos Zr y Ce son aún más preferidos; Ce es aún más preferido, tanto en el estado trivalente (Ce^{III}) como en el estado tetravalente (Ce^{IV}) o incluso mezclas de los mismos.

10 En particular, entonces, el contenido de cationes incorporados en la matriz vítrea de subóxidos de manganeso puede considerarse conveniente si es al menos igual a 1%, más preferiblemente al menos 5%, aún más preferiblemente al menos 10%, del peso total del compuesto de manganeso (Mn). La cantidad máxima de cationes incorporados en el compuesto de manganeso (Mn) no estará limitada con respecto al peso total del mismo compuesto; en general se considerará conveniente una cantidad de heteroelementos incorporados igual a 35% como máximo, más preferiblemente 25% como máximo, aún más preferiblemente 15% como máximo.

15 En el contexto de la presente invención la expresión "al menos un compuesto de cerio" pretende designar uno o más que un compuesto de cerio (Ce). Pueden usarse convenientemente mezclas de más compuestos de cerio (Ce) para los fines de la invención.

En la parte restante del texto, las expresiones "compuesto de cerio" se pretende, para los fines de la presente invención, que estén tanto en forma plural como singular, es decir, la formulación química inventiva puede comprender uno o más que un compuesto de cerio (Ce).

20 El término compuesto de cerio pretende designar cualquier compuesto en donde está presente al menos un átomo de cerio, independientemente de su estado de valencia. Por lo tanto, el compuesto de cerio puede comprender tanto cerio trivalente (Ce^{III}) como cerio tetravalente (Ce^{IV}), o puede comprender incluso mezclas de los mismos.

25 El compuesto de cerio puede actuar en la composición catalítica al mismo tiempo como cocatalizador (fase coactiva) y soporte, usándose en una mayor cantidad, según una primera realización preferida, o puede usarse como promotor electrónico/estructural, además de otros promotores inorgánicos, usándose en una cantidad limitada, según una segunda realización preferida.

La cantidad del compuesto de cerio en la composición catalítica se elegirá convenientemente en base a la función (primera o segunda realización preferida) que tendrá este compuesto en la composición catalítica.

Según la primera realización preferida de la invención, el compuesto de cerio se usará al mismo tiempo tanto como cocatalizador (fase coactiva) como soporte inorgánico, siendo mayor en presencia en la composición catalítica.

30 Según la primera realización preferida de la invención, el uso del compuesto de cerio en la composición catalítica puede considerarse conveniente si éste está presente en una cantidad de al menos 20%, más preferiblemente al menos 30%, aún más preferiblemente al menos 50%, con respecto al peso total de la composición catalítica. La cantidad máxima del compuesto de cerio no estará limitada con respecto al peso total de la composición catalítica; en general se considerará conveniente una cantidad de este compuesto igual a 85% como máximo, más preferiblemente 70% como máximo, aún más preferiblemente 60% como máximo.

Según la primera realización preferida, se prefiere que el compuesto de cerio sea un óxido nanocristalino, p.ej. CeO_2 nanocristalino o Ce_2O_3 nanocristalino o una mezcla de los dos compuestos nanocristalinos.

Según la segunda realización preferida de la invención, el compuesto de cerio se usará como promotor electrónico/estructural, en combinación con otros promotores inorgánicos.

40 Según la segunda realización preferida de la invención, el uso del compuesto de cerio en la composición catalítica puede considerarse conveniente si este está presente en una cantidad de al menos 2%, más preferiblemente al menos 5%, aún más preferiblemente al menos 10%, con respecto al peso total de la composición catalítica. La cantidad máxima del compuesto de cerio no estará limitada con respecto al peso total de la composición catalítica; en general se considerará conveniente una cantidad de 40% como máximo, más preferiblemente 35%, aún más preferiblemente 20%.

45 Según la segunda realización preferida de la invención, el compuesto de cerio puede elegirse en particular entre óxidos (CeO_2 ; Ce_2O_3); peróxido cérico ($Ce-H_2O-O_2$), fluoruro cérico (CeF_4), sulfato cérico [$Ce(SO_4)_2$], nitrato cérico amónico [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$], sulfato cérico amónico [$(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$], hexacloruro cérico amónico [$(NH_4)_2CeCl_6$], peróxido ceroso [$Ce-H_2O-H_2O_2$], carbonato básico ceroso [$CeOHCO_3$], hidróxido ceroso [$Ce(OH)_3$], carbonato ceroso [$Ce_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$], oxicarbonato ceroso [$Ce_2O_2(CO_3)$], fosfato ceroso [$CePO_4 \cdot H_2O$], fluoruro ceroso [CeF_3], oxifluoruro ceroso [$CeOF$], sulfato ceroso [$Ce_2(SO_4)_3$], sulfuro ceroso [Ce_2S_3], oxisulfuro de cerio [Ce_2O_2S], nitrato ceroso [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$], cloruro ceroso [$CeCl_3$], oxiclорuro ceroso [$CeOCl$], bromuro ceroso [$CeBr_3$] y mezclas de los mismos.

La composición catalítica puede comprender, además del compuesto de manganeso (Mn) o del compuesto de cerio

(Ce), algunos componentes adicionales.

5 Por ejemplo, según la realización de la mezcla vítrea de subóxidos de manganeso, el compuesto de manganeso (Mn) puede incorporar componentes adicionales tales como metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y tierras raras. En particular, pueden añadirse al compuesto de manganeso componentes que contienen Ce, V, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Sn, Ga, Gd, Y, Zr, Al, Si, K, Li, Cs o mezclas de los mismos.

Según la segunda realización preferida de la invención, el compuesto de cerio (Ce) comprende al menos un promotor electrónico/estructural elegido entre los óxidos de elementos metálicos o semimetálicos diferentes del compuesto de cerio.

10 Para fines preferidos pero no limitantes, el llamado promotor (compuesto P) se elegirá preferiblemente entre alúmina, sílice, titanía, germania, circonia, aluminosilicatos, circonilsilicatos, óxidos de cromo, óxidos de cobre, óxidos de molibdeno, óxidos de tántalo, óxidos de cinc, óxidos de ytrio, óxidos de vanadio, óxidos de hierro y mezclas de los mismos.

15 Se cree, sin que esto limite el alcance de la invención, que la adición de los componentes adicionales al compuesto de manganeso (Mn) puede modificar favorablemente las propiedades de quimisorción de la superficie, aumentar el área interfacial de la fase catalítica, mejorar las propiedades ácido-base del elemento catalítico.

Se considera, sin que esto limite el alcance de la invención, que la combinación correcta del compuesto de cerio con uno o más que un compuesto de óxido metálico o semimetálico puede modificar de una manera sustancial las propiedades estructurales del catalizador, aumentar ante todo la extensión del área de superficie total, la resistencia del catalizador a la sinterización y al envenenamiento, así como las propiedades de resistencia mecánica.

20 Método de preparación de materiales catalíticos/adsorbentes según la presente invención

Otro objeto de la presente invención es el procedimiento de producción de los materiales catalíticos propuestos.

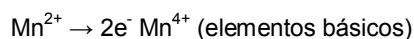
La preparación de los materiales se realiza ejecutando un método preciso de preparación, que procura la preparación y la mezcla apropiada de las siguientes disoluciones:

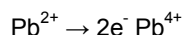
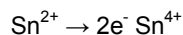
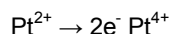
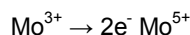
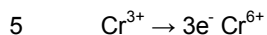
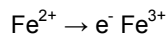
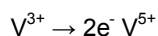
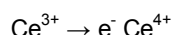
- 25 i) disolución reductora,
 ii) disolución oxidante,
 iii) disolución alcalina, y
 iv) disolución de promotores.

El método de preparación requiere el control de los siguientes parámetros experimentales:

- 30 - temperatura,
 - pH,
 - concentración de las especies oxidantes y reductoras,
 - potencial redox de las disoluciones,
 - fuerza básica del agente alcalino,
 - concentración y relación de las sales de manganeso y cerio,
 35 - estado de valencia de los precursores metálicos,
 - tasa de titulación,
 - velocidad de mezcla,
 - tiempo de envejecimiento, y
 - fuerza iónica de la disolución.

40 La expresión disolución reductora pretende designar una disolución obtenida por disolución, en agua o en una mezcla de agua/disolvente, de sales y compuestos solubles de manganeso divalente (Mn^{II}), cerio trivalente (Ce^{III}) y otros elementos metálicos (Me) capaces de generar pares redox [Me^{x+} → n·e⁻ Me^{(x+n)+}]. Para fines ilustrativos pero no limitantes, entre los elementos químicos capaces de generar pares redox pueden citarse los siguientes:





10 y más.

La disolución reductora siempre contiene iones en el estado reducido del par redox (Me^{xt}).

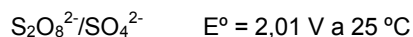
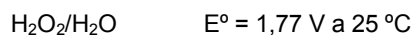
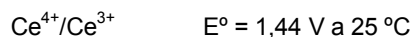
Para la preparación de la disolución reductora pueden usarse diversas sales y compuestos solubles (precursores) de manganeso (Mn). Para fines ilustrativos pero no limitantes, como agentes precursores de manganeso pueden citarse los siguientes: sulfato manganeso (MnSO_4), nitrato manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), fluoruro manganeso (MnF_2), cloruro manganeso (MnCl_2), bromuro manganeso (MnBr_2), yoduro manganeso (MnI_2), carbonato manganeso (MnCO_3), formiato manganeso ($\text{Mn}(\text{HCOO})_2$), acetato manganeso ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), acetilacetato manganeso ($\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), ftalocianina manganesa, y más.

Como precursor de manganeso (Mn) para la preparación de la disolución reductora es preferible usar cloruro manganeso (MnCl_2), más preferiblemente acetato manganeso ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), aún más preferiblemente nitrato manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$).

Para la preparación de la disolución reductora pueden usarse diversas sales y compuestos solubles (precursores) de cerio III (Ce^{3+}). Para fines ilustrativos pero no limitantes, como agentes precursores de cerio (Ce) pueden citarse los siguientes: peróxido ceroso [$\text{Ce}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$], carbonato básico ceroso [CeOHCO_3], hidróxido ceroso [$\text{Ce}(\text{OH})_3$], carbonato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$], oxicarbonato ceroso [$\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$], fosfato ceroso [$\text{CePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$], fluoruro ceroso [CeF_3], oxifluoruro ceroso [CeOF], sulfato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$], sulfuro ceroso [Ce_2S_3], nitrato ceroso [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], cloruro ceroso [CeCl_3], oxiclорuro ceroso [CeOCl], bromuro ceroso [CeBr_3] y mezclas de los mismos.

Como precursor de cerio (Ce) para la preparación de la disolución reductora es preferible usar cloruro ceroso [CeCl_3], sulfato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$] o nitrato ceroso hidratado [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], más preferiblemente sulfato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$] o nitrato ceroso hidratado [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], aún más preferiblemente nitrato ceroso hidratado [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$].

La expresión disolución oxidante pretende designar una disolución obtenida disolviendo compuestos químicos oxidantes fuertes en agua. Para fines ilustrativos pero no limitantes de compuestos químicos oxidantes fuertes pueden citarse los siguientes:



Como agente oxidante para la preparación de la disolución oxidante es preferible usar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), permanganato de potasio (KMnO_4) o una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4) y nitrato cérico amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$], más preferiblemente permanganato de potasio (KMnO_4) o una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4) y nitrato cérico amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$], aún más preferiblemente una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4) y nitrato cérico amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$].

Con la expresión disolución alcalina se pretende designar una disolución obtenida disolviendo un agente alcalino en agua. Para fines ilustrativos pero no limitantes, como agentes alcalinos (bases inorgánicas y orgánicas) pueden citarse los siguientes: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, hidróxido de amonio (NH_4OH), carbonatos y bicarbonatos (de Na, K, Li, Cs, Mg, Ca, etc.), aminas, piridina, urea y todos los compuestos inorgánicos y orgánicos capaces de generar iones OH^- en disolución.

Como agente alcalino es preferible usar hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de amonio (NH_4OH) o hidróxido de

potasio (KOH), más preferiblemente hidróxido de amonio (NH₄OH) o hidróxido de potasio (KOH), aún más preferiblemente hidróxido de potasio (KOH).

5 Con la expresión disolución de promotores se pretende designar una disolución obtenida por disolución, en agua o una mezcla de agua/disolvente, de sales y compuestos solubles (precursores) de elementos promotores electrónicos/estructurales. Los elementos se seleccionarán caso por caso en relación a su capacidad para dar precipitados de hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidroxicarbonatos estables. Para fines ilustrativos pero no limitantes, como posibles elementos promotores pueden citarse los siguientes: Zr, Al, Si, Cu, Zn, Ga, Gd, Y, La, V, Mo y más. Los iones de los elementos promotores tendrán un estado de valencia estable, es decir, no sufrirán oxidación ni reducción por la mezcla reductora o la mezcla oxidante.

10 Como precursores de los elementos designados para la preparación de la disolución de promotores es preferible en general usar cloruros (Cl⁻), sulfatos (SO₄²⁻) o nitratos (NO₃⁻), más preferiblemente sulfatos (SO₄²⁻) o nitratos (NO₃⁻), aún más preferiblemente nitratos (NO₃⁻).

15 Una primera realización preferida del método de preparación de las composiciones catalíticas que forman objeto de la presente invención proporciona la reducción/oxidación/precipitación simultánea de los metales y semimetales designados, realizada en una disolución básica particular (pH > 7) con alto potencial de oxidación (E > +0,80 V).

Según la primera realización preferida del método de preparación (protocolo m1), la preparación de las composiciones catalíticas que forman objeto de la presente invención proporciona las siguientes etapas:

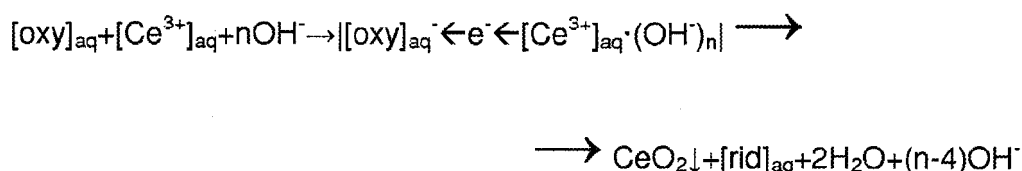
- a) preparación, de acuerdo con relaciones de peso precisas, de las disoluciones reductoras, oxidantes, alcalinas y en su caso de la disolución de promotores;
- 20 b) mezclar la disolución reductora con la disolución de promotores hasta obtener una nueva disolución definida como disolución A;
- c) mezclar la disolución oxidante con la disolución alcalina, hasta obtener una nueva disolución definida como disolución B;
- 25 d) añadir un poco cada vez, de una manera lenta y continua, la disolución A a la disolución B, producir la precipitación de los metales/semimetales bajo agitación, mantener constante el pH, el potencial redox de la mezcla B y la velocidad de administración de la disolución A;
- e) envejecer y espesar el precipitado, y retirada posterior del precipitado de la disolución "entorno titulante" por filtración;
- f) lavar el filtrado, y secado posterior a 100 °C,
- 30 g) consolidación final de las estructuras de los precipitados y descomposición de cualesquiera sales/hidróxidos/carbonatos/hidroxicarbonatos por tratamiento térmico, según un protocolo preciso de calcinación.

35 Una segunda realización preferida del método de preparación de las composiciones catalíticas que forman objeto de la presente invención proporciona la reducción/oxidación/precipitación simultánea de los metales y semimetales designados, realizada en una disolución ligeramente ácida particular (4 ≤ pH ≤ 5) con alto potencial reductor (E < 0,70 V).

Según la segunda realización preferida del método de preparación (protocolo m2), la preparación de las composiciones catalíticas que forman objeto de la presente invención proporciona:

- a) preparación, de acuerdo con relaciones de peso precisas, de las disoluciones reductoras y las oxidantes, y en su caso de la disolución de promotores;
- 40 b) mezclar la disolución oxidante con la disolución de promotores hasta obtener una nueva disolución definida como A';
- c) añadir un poco cada vez, de una manera lenta y continua, la disolución A' a la disolución reductora, producir la precipitación de los metales/semimetales bajo agitación, mantener constante el pH, el potencial redox de la disolución reductora y la velocidad de administración de la disolución A';
- 45 d) envejecer y espesar el precipitado, y retirada posterior del precipitado de la disolución "entorno titulante" por filtración;
- e) lavar el filtrado, y secado posterior a 100 °C;
- f) consolidación final de las estructuras de los precipitados y descomposición de cualesquiera sales/hidróxidos/carbonatos/hidroxicarbonatos por tratamiento térmico, según un protocolo preciso de calcinación.
- 50 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la presencia de un agente oxidante durante la precipitación del

ión de cerio favorece la formación de ceria (CeO₂) nanocrystalina ultrafina, dado que la oxidación “fuera de esferas” de los iones de cerio trivalente (Ce^{III}) en disolución por el agente oxidante conduce a la formación de cerio tetravalente (Ce^{IV}), que es extremadamente reactivo, por lo tanto, capaz de extraer más fácilmente el oxígeno del hidróxido presente en la primera esfera de solvatación, conduciendo a la inmediata formación de nanopartículas cristalinas ultrafinas (diámetro 1-6 nm) de CeO₂, como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



en donde:

[oxy]_{aq} es el agente oxidante coordinado en agua,

[rid]_{aq} es el agente oxidante, que después de la transferencia de un electrón es reducido a su vez.

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la presencia simultánea del ión divalente de manganeso (Mn^{II}), de iones metálicos capaces de generar pares redox [Me^{x+} → ne⁻ Me^{(x+n)+}] y de un agente oxidante fuerte promueve la formación de subóxidos de manganeso, lo que promueve la formación de óxidos a partir de las estructuras defectivas coordinativamente insaturadas en las que el ión de manganeso asume valencias formales no unitarias.

15 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la formación de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos mejora las propiedades redox de la composición catalítica, mejorando el rendimiento catalítico de la oxidación total (mineralización) de moléculas orgánicas.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la formación de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos aumenta la movilidad de los iones oxígeno presentes en la composición catalítica en los procesos de oxidación-reducción.

20 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la formación de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos mejora las propiedades de conducción y transferencia de electrones de la composición catalítica.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la formación de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos da a la composición catalítica propiedades de fotoconducción y electroconducción.

25 Se encontró que, usando permanganato de potasio (KMnO₄) como agente oxidante, el valor de oxidación medio (Número de Oxidación Medio AON) de los subóxidos de manganeso que comprenden manganatos es mayor que el obtenible con el uso de otros agentes oxidantes.

Se encontró también que, usando permanganato de potasio (KMnO₄) como agente oxidante, el contenido de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos presentes en la composición catalítica es mayor que el obtenible con el uso de otros agentes oxidantes.

30 Las composiciones catalíticas según la presente invención son identificables por la fórmula empírica genérica Mn_aCe_bI_cO_x, en donde los coeficientes a y b pueden asumir valores comprendidos entre 0,001 y 0,999, mientras que el coeficiente c, que representa la presencia de iones metálicos y semimetálicos (I) adicionales, puede variar entre 0,000 y 0,998. El valor asumido por los coeficientes a, b, c en las diversas composiciones catalíticas es tal que su suma es siempre igual a 1. Mientras que el valor del coeficiente x es obtenible a partir de la siguiente relación matemática:

$$x = (V_{\text{Mn}} \cdot a + V_{\text{Ce}} \cdot b + V_{\text{I}} \cdot c) / 2$$

en donde los términos V_{Mn}, V_{Ce} y V_I indican la valencia media formal en la composición catalítica respectivamente del ión de manganeso (Mn), del ión de cerio (Ce) y del ión adicional, tal como para asegurar la electroneutralidad.

40 La concentración total de metales y semimetales en la disolución de reactivos está preferiblemente entre 0,1 y 3,0 M, y más preferiblemente es igual a 0,5 M.

La relación atómica manganeso/cerio (Mn_{at}/Ce_{at}) en la composición catalítica estará comprendida preferiblemente entre 0,75 y 2,0, y más preferiblemente es igual a 1,0.

45 El pH de las disoluciones A y B y la temperatura a la que se llevan a cabo los procesos de precipitación se eligen en base a los valores de las constantes de precipitación de los iones designados en la preparación de la composición catalítica.

Según el primer método de preparación descrito (protocolo m1), el pH de la disolución A está comprendido preferiblemente entre 1,0 y 4,0, y más preferiblemente es igual a 2,0.

Según el primer método de preparación descrito (protocolo m1), el pH de la disolución B está comprendido preferiblemente entre 7,0 y 10,0, y más preferiblemente es igual a 8,0.

- 5 Según el segundo método de preparación descrito (protocolo m2), el pH de la disolución A' está comprendido preferiblemente entre 4,0 y 6,0, y más preferiblemente es igual a 5,0.

Según el segundo método de preparación descrito (protocolo m2), el pH de la disolución B' es preferiblemente menor que 3,0, más preferiblemente menor que 2,0, aún más preferiblemente es igual a 1,0.

- 10 Según ambos métodos de preparación descritos (protocolos m1 y m2), es preferible operar la preparación del material catalítico en el intervalo de temperatura de 30-100 °C, más preferiblemente 50-90 °C, aún más preferiblemente 60-80 °C.

Se obtuvieron buenos resultados con las siguientes composiciones catalíticas:

1. $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$, obtenida mediante el protocolo descrito en el Ejemplo 1, referida en la descripción como muestra CM_{m1} , (véase el ejemplo 1);
- 15 2. $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$, obtenida mediante el protocolo descrito en el Ejemplo 2, referida en la descripción como muestra CM_{m2} , (véase el ejemplo 2);
3. $Mn_{0,5}Ce_{0,4}Zr_{0,1}O_x$, referida en la descripción como muestra CMZ_{m1} , (véase el ejemplo 3);
4. $Mn_{0,5}Ce_{0,3}Ti_{0,3}O_x$, referida en la descripción como muestra CMT_{m1} , (véase el ejemplo 4).

- 20 Las composiciones catalíticas según la presente invención pueden ser dispersadas opcionalmente sobre la superficie de los soportes, para mejorar las propiedades mecánicas y para minimizar la concentración. Para este objetivo pueden usarse técnicas tanto de "revestimiento en seco" [S. Otles et al., Powder Technology 208 (2011) 378-382; Y. Ouabbas et al., Powder Technology 190 (2009) 200-209] como de "revestimiento por lavado", proporcionando el uso de aglutinantes adecuados.

- 25 Para fines ilustrativos pero no limitantes de la presente invención, como material de soporte pueden citarse alúmina, sílice, circonia, titania, cuarzo, aluminosilicatos, circonilsilicatos, carburos de silicio, boratos de silicio, nanotubos y fibras de carbono estructuras cerámicas en panel, membranas cerámicas y metálicas, y más.

Las composiciones catalíticas según la presente invención pueden estar en diversas formas. Por ejemplo, pueden ser suministradas en la forma de polvo, esto es, de partículas sólidas discretas de diámetro menor que 0,5 mm, o en otras formas tridimensionales (p.ej., extruidas, gránulos, anillos de Rashig, etc.) de tamaño variable entre 5 y 50 mm.

- 30 Si la composición está en la forma de polvo, en general el tamaño de partícula medio será de 1-500 μm , preferiblemente entre 50 y 150 μm .

- 35 La selección de este intervalo de tamaños de partícula es particularmente ventajosa para los fines de aplicación de la presente invención, siendo el objetivo minimizar el área de superficie máxima y al mismo tiempo tener un material fácil de manipular y que no cree dificultades de separación en reacciones gaseosas/líquidas/sólidas (por ejemplo en reactores de lecho fluido).

Estructura, morfología, propiedades físicas y métodos de control de las propiedades físicas de los materiales catalíticos adsorbentes según la presente invención

Un elemento característico de la presente invención es en particular la estructura y morfología innovadoras de las composiciones catalíticas/adsorbentes descritas y reivindicadas.

- 40 Un elemento característico de la presente invención es en particular la construcción de composiciones catalíticas/adsorbentes innovadoras basadas en compuestos de manganeso y cerio con una estructura mesoporosa particular con poros de tamaño extremadamente uniforme, que tienen un diámetro que cae predominantemente en el intervalo de 6-20 nm (véanse los ejemplos 5-7, 9-11).

- 45 Un elemento caracterizante adicional de la presente invención es en particular un método de realización que, dentro de límites amplios, permite comunicar propiedades específicas de textura a las composiciones basadas en compuestos de manganeso y cerio objeto de la invención (véanse los ejemplos 8-11).

En el contexto de la presente invención, la expresión textura pretende designar el conjunto de características físicas de las composiciones catalíticas/adsorbentes, tales como área de superficie (interior y exterior) y porosidad (volumen, forma y diámetro de los poros).

- 50 Las composiciones catalíticas/adsorbentes de la presente invención están formadas por partículas de forma esférica

nanoscópica, denominadas en lo sucesivo nanoesferas (véanse los ejemplos 1, 6, 7).

Las composiciones catalíticas/adsorbentes de la presente invención están compuestas de nanoesferas de tamaño uniforme (véanse los ejemplos 1, 6, 7).

5 El tamaño de las nanoesferas crece o se encoge en vista de las condiciones experimentales de implementación y la formulación química (véanse los ejemplos 1, 6, 7, 8).

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las nanoesferas son las unidades discretas en la base de la estructura final de las composiciones catalíticas/adsorbentes de la presente invención (véanse los ejemplos 1, 6, 7, 8).

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las composiciones catalíticas que forman el objeto de la presente invención son materiales estructurados a nivel nanoscópico obtenidos mediante la agregación/aglomeración de dichas nanoesferas (materiales nanoestructurados).

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las nanoesferas son el "bloque de construcción" (ladrillo) de la estructura innovadora de los catalizadores de la invención (véanse los ejemplos 1, 6, 7, 8).

15 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que, de una manera similar a otros materiales nanoestructurados reportados en la bibliografía, el tejido de las composiciones catalíticas/adsorbentes de la presente invención puede llevarse a cabo apropiadamente según un patrón preciso o un proyecto específico (véanse los Ejemplos 1, 6, 7, 8).

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la estructura especial de las composiciones catalíticas que forman el objeto de la presente invención es, según las tecnologías disponibles actualmente, obtenible solamente y exclusivamente mediante la técnica de la realización descrita en la presente invención.

20 En los últimos años se han desarrollado algunas técnicas de preparación que han mejorado la textura de las composiciones catalíticas basadas en cerio y manganeso. En particular, en la solicitud de patente internacional WO2007/069238 se propone un nuevo método para la preparación de composiciones basadas en ceria (CeO_2) cristalina y óxido de manganeso trivalente (Mn_2O_3) con alta área de superficie. Sin embargo, el método descrito en este documento, además de los límites de aplicación debidos a la complejidad y el gran número de etapas de operación, no permite el control de la porosidad de las composiciones.

25 Además, el método descrito en la solicitud de patente internacional WO2007/069238 no permite el control de otras propiedades estructurales importantes tales como el tamaño cristalino de cerio y la dispersión de los dos compuestos.

30 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que, controlando el proceso de crecimiento y agregación de las nanoesferas, es posible obtener composiciones catalíticas basadas en cerio y manganeso que tienen propiedades estructurales específicas y predeterminadas (véanse los Ejemplos 1, 6, 7, 8, 9).

Se cree en particular que, controlando el tamaño de las nanoesferas, se puede determinar la porosimetría del material y con ello la extensión del área de superficie total (véanse los Ejemplos 1, 6, 7, 8, 9).

35 El tamaño de las nanoesferas del material según la presente invención se determina mediante los siguientes parámetros de la técnica de preparación:

1. cantidad relativa de manganeso y cerio en la composición,
2. valor de pH de la precipitación,
3. temperatura de envejecimiento,
4. estado de oxidación inicial de los iones metálicos y semimetálicos,
- 40 5. fuerza del agente alcalino,
6. agente oxidante,
7. temperatura y tiempo del tratamiento de calcinación.

En particular, la relación manganeso/cerio (Mn/Ce) en la composición catalítica según la presente invención se determina en el control del tamaño de las nanoesferas.

45 Variando la relación atómica manganeso/cerio ($\text{Mn}_{at}/\text{Ce}_{at}$) entre 0,25 y 3,0 el diámetro de las nanoesferas varía entre 1 nm y 32 nm (véase el ejemplo 8).

Variando los parámetros mencionados anteriormente de la técnica de preparación, se han realizado composiciones catalíticas basadas en manganeso y cerio comprendidas de nanoesferas con un diámetro medio que varía entre 0,5

nm y 40 nm, obteniendo materiales mesoporosos que tienen un volumen de poro total variable entre 0,2 y 1,0 cm³/g, un tamaño de poro medio que varía entre 5 nm y 50 nm, un área de superficie total entre 120 y 300 m²/g.

En particular, la muestra CM_{m1} (composición Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x) está compuesta de nanoesferas con un diámetro medio de 20 nm que producen un material mesoporoso, que tiene un área de superficie total de 160 m²/g y un diámetro de poro medio de aproximadamente 9 nm.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la textura de las composiciones catalíticas de la presente invención es particularmente ventajosa para el uso en procedimientos químicos donde la cinética de reacción es afectada negativamente por fenómenos de transferencia de materia.

La preparación de composiciones catalíticas con poros que tienen una estructura regular y un tamaño extremadamente uniforme es particularmente ventajosa para los fines de aplicación de la presente invención. De hecho, el objetivo es proporcionar composiciones catalíticas para uso en procedimientos catalíticos que sufren problemas de accesibilidad de las especies reaccionantes (MW > 100 uma) dentro de la estructura porosa del sistema catalítico.

Se sabe que los materiales macroporosos (diámetro de poro > 50 nm) y microporosos (diámetro de poro < 2 nm) tienen una importancia limitada desde el punto de vista catalítico respecto al material mesoporoso (diámetro de poro 2-50 nm). De hecho, los catalizadores macroporosos tienen generalmente una actividad catalítica menor debido a la baja área de superficie (aproximadamente 10 m²/g), mientras que los sistemas catalíticos con alta área de superficie interna (> 300 m²/g) tienen problemas de naturaleza difusional, debido al hecho de que las dimensiones de los microporos no son accesibles para casi ninguna de las moléculas de los reaccionantes (MW > 30 uma). En contraste, los materiales mesoporosos combinan las ventajas duales de alta área de superficie, que varía habitualmente entre 50 y 300 m²/g, con un tamaño de poro adecuado para el acceso de las moléculas de los reaccionantes de tamaño medio a grande.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el método de preparación descrito en la presente invención permite mejorar las propiedades químicas y físicas de composiciones basadas en manganeso y cerio para uso en la catálisis en fase líquida y gaseosa.

Se cree, en particular, que el procedimiento de realización descrito en la presente invención permite mejorar las propiedades adsorbentes y las propiedades de acumulación de las composiciones basadas en manganeso y cerio con respecto a diferentes clases de moléculas orgánicas y de manera especial con respecto a las que se sabe que pertenecen a compuestos altamente contaminantes y difíciles de retirar de manera biológica. Este aspecto es particularmente importante en los procedimientos de oxidación catalítica en fase líquida (CWO) de compuestos contaminantes que son particularmente tóxicos y resilientes tales como el fenol y los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (C₁-C₃).

En general, los materiales con propiedades adsorbentes se comercializan tanto en el campo medioambiental como en el proceso industrial de producción. En particular, los materiales adsorbentes se usan comercialmente en el tratamiento de desinfección, secado y purificación de entornos vivos y de trabajo, en la retirada de moléculas de contaminantes tóxicos, nocivos o molestos presentes y persistentes en el aire y el agua, en la preparación de sistemas de separación cromatográfica y en la limpieza de corrientes de proceso.

Las propiedades adsorbentes de las composiciones catalíticas desarrolladas según la presente invención son particularmente ventajosas para los fines de aplicación, dado que permiten maximizar la capacidad de capturar-retirar-acumular y retener ciertas moléculas altamente contaminantes tales como pigmentos y tintes, polímeros (PEG), fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos, contenidos en el agua de procesos industriales.

Las composiciones catalíticas que forman el objeto de la presente invención muestran ser capaces de retirar, por adsorción y acumulación, cantidades de compuestos contaminantes iguales también a 100% del peso de la composición catalítica.

Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} (composiciones Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x, obtenidas respectivamente mediante los protocolos descritos en los Ejemplos 1 y 2) en la adsorción y oxidación de fenol, que han mostrado una capacidad de retirar tanto como diez veces más en comparación con los catalizadores de CWAO conocidos en la bibliografía (véase el ejemplo 12).

Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la adsorción y oxidación de ácido acético, fórmico y oxálico, que han mostrado una capacidad para retirar tanto como diez veces más en comparación con los catalizadores de CWAO conocidos en la bibliografía.

Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la acumulación de éter metil-terc-butílico (MTBE) a baja presión en fase gaseosa y concentración en fase líquida (véase el ejemplo 13).

Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la adsorción al mismo tiempo de

metales pesados y contaminantes orgánicos presentes en agua de procesos de las industrias metalúrgicas.

Se obtuvieron también buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la purificación de aguas residuales contaminadas con cianuros.

5 Propiedades cristaloquímicas y métodos de control de las propiedades cristaloquímicas de los materiales catalíticos adsorbentes según la presente invención

Desde el punto de vista cristaloquímico, las nanoesferas de los materiales catalíticos según la presente invención consisten en dos tipos diferentes de fases sólidas, mezcladas perfectamente, distinguibles solamente con observaciones de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). La primera fase está constituida por una red de estructuras reticulares nanoscópicas, es decir, una fase compuesta de nanocristalitas ultrafinas de óxidos de cerio (CeO_x ; $1,5 \leq x \leq 2,0$), con un diámetro de 10 1-6 nm, agregadas/organizadas en "Dominios Nanocristalinos" (DNC).

La segunda fase es una estructura sólida "no reticulada", definida como "Mezcla Sólida Vítreo" (MSV). La Mezcla Sólida Vítreo es una fase metaestable que consiste en óxidos y subóxidos de los elementos metálicos y semimetálicos que forman el objeto de la presente invención (véanse los Ejemplos 14-16).

15 La realización de partículas nanocristalinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, con un diámetro de las cristalitas menor que 10 nm es muy importante para los fines de la presente invención, dado que el tamaño "ultrafino" de las nanocristalitas mejora la reactividad química de la misma cristalita y aumenta el área de superficie [J. Phys. Chem. C 2010, 114, 12909-12919].

20 Se sabe que la ceria (CeO_2) es altamente estable en su forma cristalina; de hecho, raramente existe la ceria en una forma distinta a la cristalina. Debido a su gran estabilidad, casi todos los métodos conocidos para la preparación de catalizadores basados en cerio conducen a la formación de materiales con cristales de ceria bien desarrollados (por ejemplo con dimensiones 20-50 nm) o con nanocristales agregados en partículas en las que las cristalitas individuales de ceria tienen un tamaño medio mayor que 10 nm o, difícil al menos, menor que 6 nm.

25 La solicitud de patente internacional WO2007/069238 describe la preparación de composiciones catalíticas basadas en óxidos cristalinos de manganeso trivalente (Mn_2O_3) y cerio tetravalente (CeO_2), el tamaño ultrafino de los cuales, diámetro menor que 5 nm, se obtiene mediante un método de preparación de tipo "nanocolado" o "de barco dentro de botella", que proporciona el confinamiento de la disolución de cebado en una matriz microporosa que es disuelta posteriormente para permitir la recuperación de la preparación catalítica contenida en ella.

30 A diferencia del método de preparación de tipo "barco dentro de botella" descrito en la solicitud de patente internacional WO2007/069238, según la presente invención se realizan composiciones catalíticas en donde el componente nanoparticular ultrafino se genera directamente sin el uso de matrices microporosas.

A diferencia de la solicitud de patente internacional WO2007/069238, el método de preparación de formación de objetos de la presente invención permite modular y controlar el tamaño de los nanocristales de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$.

35 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la generación simultánea de nanopartículas ultrafinas y subóxidos vítreos es el resultado principal del método de preparación descrito en la presente invención, que conduce a una mejora en el rendimiento catalítico.

40 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la realización de partículas nanocristalinas ultrafinas CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ (es decir, con un diámetro menor que 6 nm) tendrá más defectos y distorsiones de retículo en la estructura del cristal de los mismos óxidos de cerio CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ (es decir, variaciones de parámetros de celda y vacantes de iones oxígeno), mejorando las propiedades catalíticas de las composiciones que forman el objeto de la presente invención.

45 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la realización de partículas nanocristalinas ultrafinas CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ (es decir, con un diámetro menor que 6 nm) mejora la estabilidad de la superficie catalítica a las vacantes de oxígeno causadas por la presencia de iones cerio trivalentes (Ce^{3+}) y/o por otros cationes en el retículo cristalino de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la fase MSV se caracteriza por una fuerte heterogeneidad en la valencia y el grado de coordinación de los iones de Mn, de lo cual se desprende la formación de subóxidos. Las áreas del material en mayor deficiencia de oxígeno pueden representar áreas de reactividad más alta, mejorando los rendimientos catalíticos de las composiciones objeto de la presente invención en reacciones de oxidación.

50 También se cree que la fase DNC actúa también como una estructura de soporte, capaz de conferir mayor estabilidad mecánica y favorecer la dispersión mutua de los diferentes componentes, mientras que la fase MSV asume el papel de adhesivo/agregante.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el método de preparación descrito en la presente invención permite modular las cantidades de las dos fases sólidas, mejorando el rendimiento catalítico, las características

cristaloquímicas y por tanto las propiedades estructurales y mecánicas de las composiciones catalíticas objeto de la presente invención.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la cantidad de fase DNC puede ser controlada ajustando los parámetros del procedimiento de producción.

- 5 En particular, la cantidad de cerio es determinante en el control de los niveles de fase DNC de la composición catalítica (véase el ejemplo 17).

Según los fines de la presente invención es preferible una cantidad de fase DNC en la composición catalítica no menor que 40%, más preferiblemente igual a 50%, aún más preferiblemente igual a 60%.

- 10 Grado de dispersión de fases sólidas y uniformidad y homogeneidad de los materiales catalíticos según la presente invención

- 15 Un aspecto específico de la presente invención es la realización de composiciones catalíticas nanoestructuradas, comprendidas de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanopartículas cristalinas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ (es decir, con diámetro 1-6 nm), caracterizadas por una alta dispersión de sus componentes y una cantidad aumentada de manganeso en las capas superficiales de las mismas composiciones, tanto en términos de concentración como en términos de área de superficie activa expuesta (véanse los ejemplos 18 y 19).

- 20 La preparación de las composiciones catalíticas con alto contenido y dispersión de la fase activa (Mn y Mn-Ce) en las capas superficiales de las mismas composiciones es particularmente ventajosa para los fines de esta solicitud de patente. El objetivo es, de hecho, proporcionar composiciones catalíticas nanoestructuradas, comprendidas de subóxidos de manganeso y nanopartículas cristalinas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, altamente activas en la oxidación de moléculas orgánicas, particularmente refractarias (resistentes) a los procedimientos de oxidación normales.

- 25 Un objetivo importante de la presente invención es la realización de composiciones catalíticas nanoestructuradas, que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanopartículas cristalinas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, caracterizadas por una mayor cantidad de la fase activa en las capas superficiales (es decir, Mn y Mn-Ce > 20% en peso) que conduce a un área de superficie más catalíticamente activa (> 50 m²/g).

- 30 La composición superficial de un catalizador heterogéneo es uno de los aspectos de mayor importancia para la catálisis, ya que las especies reaccionantes, después de ser quimisorbidas sobre la superficie del material catalítico, son activadas/transformadas por los sitios activos presentes en la superficie de la fase catalíticamente activa (fase activa). El número de estos sitios activos aumenta con el área catalíticamente activa y, por lo tanto, con la concentración y dispersión de la fase activa en las capas superficiales. A la misma carga de la fase activa y área de superficie total, se sabe que las composiciones catalíticas más activas son las caracterizadas por una mayor dispersión.

- 35 Se sabe que la mayoría de las técnicas de producción de catalizadores en uso actualmente, en el uso comercial e industrial (es decir, por ejemplo, coprecipitación, deposición-precipitación, impregnación, pulverización-emulsión, electrohilado, combustión, etc.) no permiten la realización de composiciones catalíticas con alta concentración de la fase activa, a menos que haya una marcada reducción en el nivel de dispersión de la fase activa, del área de superficie y de la actividad catalítica.

- 40 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el nuevo procedimiento para preparar los materiales catalíticos según la presente invención permite proporcionar composiciones catalíticas nanoestructuradas, comprendidas de subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, en donde el manganeso, incluso a altas concentraciones (cargas) está dispersado en estado casi iónico, sin alteraciones en las propiedades de tejido o reducciones en la extensión del área de superficie (véanse los ejemplos 18 y 19).

- 45 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el nuevo procedimiento para preparar los materiales catalíticos según la presente invención permite obtener el aumento preferente de una fase sólida con respecto a otra (es decir, MSV y DNC) en las capas superficiales de las mismas composiciones catalíticas nanoestructuradas, que consisten en subóxidos de manganeso y partículas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ (véase el ejemplo 17).

- 50 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la estructura particular de las composiciones catalíticas de la presente invención ejerce un efecto estabilizador sobre los átomos de manganeso expuestos en la superficie de las mismas composiciones, favoreciendo, por lo tanto, el desarrollo de la actividad catalítica del área de superficie (es decir, Mn y Mn-Ce).

- 55

Las composiciones catalíticas de la presente invención poseen una concentración más alta de átomos de manganeso en las capas superficiales que en las más profundas o de la masa (véanse los ejemplos 18 y 19).

5 La concentración atómica de manganeso en las capas superficiales de las composiciones catalíticas de la presente invención también puede ser tres veces mayor que la presente en otras composiciones catalíticas de una formulación química similar pero preparadas con un método diferente (véase el ejemplo 18).

La extensión del área de superficie debido a los óxidos de manganeso presentes en las composiciones catalíticas de la presente invención también puede ser cuatro veces más alta que la reportada por otras composiciones de una formulación química similar conocidas en la bibliografía (véase el ejemplo 19).

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la alta dispersión de manganeso en la composición catalítica que forma el objeto de la presente invención promueve y aumenta la cantidad de este elemento en las capas superficiales de las mismas composiciones.

15 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la más alta cantidad de manganeso en las capas superficiales promueve la actividad de oxidación en los procedimientos de CWAO de moléculas orgánicas (fenoles, ácidos carboxílicos, hidrocarburos, etc.) y moléculas inorgánicas (cianuro, amoniaco, etc.); que son particularmente tóxicas y refractarias a los tratamientos de oxidación habituales.

La superficie de las composiciones catalíticas de la presente invención puede ser compleja desde el punto de vista de la formulación química y el número de compuestos y fases que la componen.

20 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el procedimiento de producción descrito en la presente invención permite obtener una composición catalítica en la que subóxidos de manganeso y nanopartículas ultrafinas de ceria están distribuidos de una manera sustancialmente uniforme sobre la superficie entera.

Dada la estructura particular de las composiciones catalíticas de la presente invención, constituidas por al menos dos elementos químicos (es decir, Mn y Ce) y al menos dos fases sólidas diferentes (es decir, DNC y MSV), es posible identificar dos tipos diferentes de dispersión.

25 Para los fines de la presente invención, se define como "dispersión de fase" el nivel de dispersión/distribución de la fase DNC en la fase MSV.

Para los fines de la presente invención, se define como "dispersión molecular" el nivel de dispersión/distribución de elementos químicos diferentes dentro de las dos fases.

Dispersión de fase de los materiales catalíticos según la presente invención

30 El tamaño de las nanocristalitas ultrafinas (1-6 nm) de CeO_x con $1,5 \leq x \leq 2$ y la notablemente íntima mezcla de las fases DNC y MSV, obtenida con el procedimiento descrito en la presente invención, hace a las superficies de las composiciones catalíticas de la presente invención extremadamente homogéneas y uniformes.

Las composiciones catalíticas de la presente invención no muestran diferencias significativas de la química de áreas de superficie, que no están presentes en la superficie de las áreas apreciables de segregación, caracterizadas por una concentración diferente de las dos fases sólidas.

35 El análisis químico de la superficie de las composiciones catalíticas de la presente invención indica que la composición química varía de punto a punto (diámetro de punto de 0,05 μM) hasta un máximo de $\pm 6\%$ en comparación con la media, cayendo este valor a $\pm 4\%$ en las composiciones con una alta concentración de cerio y manganeso (véase el ejemplo 20).

Dispersión molecular de los materiales catalíticos según la presente invención

40 En las composiciones catalíticas de la presente invención, los puntos de la superficie con dominios nanocristalinos (DNC) se caracterizan por la presencia casi exclusiva de cationes de cerio (véase el ejemplo 21).

En las composiciones catalíticas de la presente invención, los puntos de la superficie donde está la mezcla sólida vítrea (MSV) se caracterizan por la presencia casi exclusiva de cationes de cerio, manganeso y otros elementos, unos con otros en relaciones de concentración dependientes de la formulación química (véase el Ejemplo 21).

45 En la fase MSV de las composiciones catalíticas de la presente invención, los cationes de cerio y manganeso están unidos unos a otros de una manera no coordinativa mediante puentes de oxígeno [-Mn-O-Ce-], lo que conduce a la dispersión de dos elementos iónicos.

El contacto entre la fase DNC y la fase MSV se lleva a cabo mediante la creación de una interfaz de contacto extremadamente reactiva.

50 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que en el área interfacial se alcanza un alto nivel de interacción entre

los diferentes elementos, lo que mejora la actividad catalítica debido a la acción sinérgica de los mismos elementos.

Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que la actividad catalítica de las composiciones objeto de la presente invención en los procesos de oxidación y reducción está directamente correlacionada con el área interfacial.

- 5 Estado de oxidación de los elementos presentes en la estructura de los materiales catalíticos según la presente invención

Un resultado importante de la presente invención es la realización de composiciones catalíticas que contienen óxidos subestequiométricos (subóxidos) defectivos en términos de contenido de oxígeno.

- 10 Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que la presencia de los subóxidos en las composiciones de la presente invención potencia su capacidad para sorber químicamente oxígeno y moléculas de oxígeno.

Los elementos cerio (Ce) y manganeso (Mn) tienden a formar óxidos cristalinos y no estequiométricos, pero no fases cristalinas que contienen ambos cationes (disoluciones sólidas). Por tanto, las composiciones catalíticas basadas en compuestos conocidos de manganeso y cerio contienen diversas mezclas de los bloques de óxidos de los dos elementos (es decir, MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ y Ce₂O₃, CeO₂).

- 15 En particular, la solicitud de patente internacional WO2007/069238 describe la presencia exclusiva de Mn₂O₃ y CeO₂, mientras que Chen et al. [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] presentan catalizadores que consisten en CeO₂ y MnO₂ principalmente.

- 20 Por el contrario, las composiciones catalíticas de la presente invención contienen ceria nanocristalina altamente defectiva en contacto íntimo con una fase que consiste en una mezcla sólida vítrea de óxidos subestequiométricos (subóxidos) de manganeso y cerio.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el alto nivel de dispersión de los elementos presentes en las composiciones catalíticas de la presente invención confiere mayor defectividad en oxígeno.

- 25 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el manganeso se une al oxígeno de una manera defectiva y no coordinativa, formando óxidos subestequiométricos (es decir, la fase MSV), en los que asume formalmente valores de oxidación no unitarios.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la fase MSV aumenta la vacancia de iones (O²⁻) en el retículo cristalino de nanopartículas ultrafinas de CeO_x, con 1,5 ≤ x ≤ 2, promoviendo defectos de retículo adicionales y una fuerte distorsión del retículo cristalino.

- 30 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las vacantes de oxígeno y la presencia de subóxidos aumenta el número de sitios de ácidos de Lewis presentes en la superficie, haciendo a las composiciones catalíticas de la presente invención particularmente reactivas hacia los donadores de electrones, lo que da como resultado una mejor capacidad de sorber químicamente especies orgánicas oxigenadas.

- 35 La presencia de defectos del retículo en la ceria y áreas de sitios de alta insaturación es particularmente ventajosa para los fines de esta solicitud de patente, ya que mejora la reactividad de la superficie hacia el oxígeno, promoviendo la oxidación de las moléculas orgánicas refractarias (resistentes) a los tratamientos de oxidación normales.

Se sabe que el rendimiento de un catalizador depende del número de sitios activos, y que estos son puntos identificables con una energía superficial más alta que los sitios de defectos de retículo e insaturaciones electrónicas.

- 40 En sistemas catalíticos multicomponentes, los sitios activos están localizados preferentemente en las zonas de contacto (interfaz) y, por lo tanto, su concentración depende del grado de dispersión.

En las composiciones catalíticas de la presente invención las áreas más afectadas por la presencia de defectos de retículo e insaturaciones electrónicas son aquellas en las que las nanopartículas cristalinas ultrafinas (DNC) están en contacto directo con la fase MSV donde la escasez de oxígeno es más alta.

- 45 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que las áreas de interfaz entre las fases sólidas DNC y MSV representan las áreas con una concentración más alta de sitios activos en las composiciones catalíticas de la presente invención.

- 50 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la alta dispersión de los elementos presentes en las composiciones catalíticas de la presente invención y el tamaño extremadamente pequeño de las nanopartículas de CeO_x, con 1,5 ≤ x ≤ 2, conduce a una alta concentración de defectos de retículo e insaturaciones electrónicas en las mismas composiciones.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que los defectos de retículo y los puntos de insaturación electrónica promueven la quimisorción tanto de especies orgánicas como de oxígeno a baja temperatura.

Actividad catalítica en el campo medioambiental y aplicabilidad de los materiales catalíticos según la presente invención

5 Los materiales de la presente invención son particularmente activos en los procedimientos de oxidación total en fase líquida y gaseosa en presencia de aire/oxígeno. Los materiales desarrollados pueden conducir a la oxidación completa de moléculas orgánicas de diferente naturaleza, tales como hidrocarburos, fenoles, ácidos carboxílicos, éteres, alcoholes, compuestos organohalogenados y compuestos de organonitrógeno, polímeros, sustancias pigmentantes particularmente resilientes y estables.

10 Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la oxidación catalítica de fenol en fase acuosa con aire (CWOA) (véanse los ejemplos 22 y 23).

Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la oxidación catalítica de ácido acético en fase acuosa con aire (CWOA) (véase el ejemplo 24).

15 Se han obtenido buenos resultados en particular con las muestras CM_{m1} y CM_{m2} en la retirada de cianuros en presencia de metales pesados (véanse los ejemplos 25 y 26).

20 Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos $MeMnO_z$, en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, que forman el objeto de la presente invención, no sufren fenómenos de degradación/disolución (lixiviación) debidos al entorno ácido en el que los procesos CWOA operan.

25 Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos $MeMnO_z$, en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, que forman el objeto de la presente invención, no son sometidas a sinterización durante los procesos CWOA operantes.

30 Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos $MeMnO_z$, en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, que forman el objeto de la presente invención, son altamente estables en una atmósfera oxidante (aire/oxígeno) a una temperatura de 600 °C.

La invención se describirá a continuación para fines ilustrativos pero no limitantes, con referencia particular a algunos ejemplos ilustrativos, con referencia particular a las figuras de los dibujos acompañantes, en los que:

35 - La Figura 1A (Ejemplo 5) muestra una imagen fotográfica obtenida con un microscopio electrónico de barrido SEM a bajo aumento de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1;

- La Figura 1B (véase el Ejemplo 5) muestra una imagen fotográfica obtenida con un microscopio electrónico de barrido SEM a bajo aumento de una composición de referencia, preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195];

- La Figura 1A (Ejemplo 5) muestra una imagen fotográfica a alto aumento SEM de la muestra CM_{m1} de la Figura 1A;

40 - La Figura 1B (Ejemplo 5) muestra una imagen fotográfica a alto aumento SEM de la composición de referencia de la Figura 1B;

- La Figura 2 (ejemplo 6) muestra un diagrama de la curva isotérmica de adsorción de nitrógeno (N_2) de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1 a una temperatura de -196 °C;

- La Figura 3 (ejemplo 7) muestra un diagrama de distribución porosimétrica de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1;

45 - La Figura 4 (ejemplo 8) muestra un diagrama que ilustra la variación del diámetro medio de las nanoesferas como una función de la fracción atómica de cerio (X_{Ce}) en las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos $MeMnO_z$, en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y de nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención;

50 - La Figura 5 (ejemplo 9) muestra un diagrama que ilustra el cambio en el área de superficie total y el diámetro de los poros como una función del diámetro medio de las nanoesferas de las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos $MeMnO_z$, en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno

o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y de nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención;

- 5 - La Figura 6 (ejemplo 10) muestra una representación esquemática del proceso de crecimiento y agregación de las nanoesferas de las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y de nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención;
- Las Figuras 7A-7D (ejemplo 11) ilustran esquemáticamente las diversas etapas que conducen a la realización de la estructura mesoporosa de las composiciones catalíticas de la presente invención, y en particular
- 10 - La Figura 7A (Ejemplo 11) muestra una imagen SEM de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1;
- La Figura 7B (Ejemplo 11) muestra un esquema ilustrativo de la estructura básica de la superficie del catalizador que consiste en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y de nanopartículas cristalinas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención;
- 15 - La Figura 7C (Ejemplo 11) muestra un esquema ilustrativo del mecanismo de crecimiento en superficie de la estructura de composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y de nanopartículas cristalinas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención;
- 20 - La Figura 7D (ejemplo 11) muestra un esquema ilustrativo de la estructura final de composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y de nanopartículas cristalinas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención;
- 25 - La Figura 8 (ejemplo 12) muestra un diagrama comparativo de la capacidad de adsorción de fenol de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1, de una composición de referencia similar preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] y otros sistemas basados en ceria (CeO_2) y metales nobles (Ru, Pd, Pt) preparados como se reporta en la bibliografía [Topics Catal., 33 (2005) 77];
- 30 - La Figura 9A (Ejemplo 13) muestra un diagrama de la curva isotérmica de adsorción de vapores de éter metil-terc-butílico (MTBE) por la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1;
- La Figura 9B (Ejemplo 13) muestra un diagrama de la curva isotérmica de adsorción de vapores de éter metil-terc-butílico (MTBE) por una zeolita comercial altamente adsorbente (Zeolyst CBV[®]901).
- La Figura 10 (ejemplo 14) muestra una fotografía de la HR-TEM de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1;
- 35 - Las Figuras 11A y 11B (ejemplo 15) muestran los difractogramas de ciertas composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención para diferentes relaciones de manganeso/cerio respectivamente en el área 20-38 (Figura 11A) y 40-68 grados 2theta (Figura 11B);
- 40 - Las Figuras 12A y 12B (ejemplo 16) muestran los resultados del análisis que se realiza sobre el lugar del pico de difracción deconvuelto a 30° 2theta de dos composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso que comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn, y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$ según la presente invención, que tienen una fracción atómica de cerio (X_{Ce}) igual a 0,27 y 0,75 respectivamente;
- 45 - La Figura 13 muestra un diagrama que se refiere a la variación de la fracción de área XRD debido a la presencia de fase cristalina y la concentración relativa de fase DNC como una función de la fracción atómica de cerio (X_{Ce});
- La Figura 14 muestra un diagrama que se refiere a la variación de la concentración relativa de Mn en las capas superficiales ($\text{Mn}_{\text{superficie}}/\text{Mn}_{\text{masa}}$) como una función de la fracción atómica de manganeso respectivamente en las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, según la presente invención (curva superior) y de una composición de referencia similar preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] (curva inferior).
- 50 - La Figura 15 muestra un diagrama que se refiere a la variación del área de superficie en relación al manganeso

($X_{Mn} SA_{BET}$) como una función de la fracción atómica de manganeso en las composiciones catalíticas que consisten en subóxidos de manganeso y nanocristalitas ultrafinas de CeO_x , con $1,5 \leq x \leq 2$, según la presente invención (curva superior) y de una composición de referencia similar preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] (curva inferior).

- 5 - La Figura 16A muestra el mapa químico XPS/ESCA de una sección de $10 \mu m \times 10 \mu m$ de área de superficie de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1, en términos de cambio de color; el cambio en concentración/dispersión de los iones de manganeso (Mn) en la sección de superficie bajo examen se mide mediante la escala de grises que se extiende de negro a blanco gradualmente con concentración atómica decreciente de iones de manganeso de 64,0% (at/at) a 56,0% (at/at.);
- 10 - La Figura 16B muestra el mapa químico XPS/ESCA de una sección de $10 \mu m \times 10 \mu m$ de área de superficie de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1, en términos de cambio de color; el cambio en concentración/dispersión de los iones de cerio (Ce) en la sección de superficie bajo examen se mide mediante la escala de grises que se extiende gradualmente de negro a blanco con concentración atómica decreciente de iones de cerio de 44,0% (at/at.) a 36,0% (at/at.);
- 15 - La Figura 16C muestra una fotografía SEM de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1, con un área de indicación de $10 \mu m \times 10 \mu m$ usada para el mapa químico de las Figuras 16A y 16B;
- La Figura 17A muestra, en escala de grises, el mapa químico XPS/ESCA de una sección de superficie de $1 \mu m \times 1 \mu m$ de un área restringida de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1. La imagen muestra el nivel de la distribución/agregación de los iones de cerio (Ce) y de manganeso (Mn) en la superficie en cuestión, donde las concentraciones atómicas de los dos iones pueden derivarse de las intensidades relativas de ennegrecimiento, dando como resultado las zonas perimetrales de tono medio de interfaz (gris 50-60%);
- 20 - La Figura 17B muestra el foto-inserto FE-SEM de alto aumento (400 kx) de uno de cuatro cuadrantes que dividen la Figura 17A, que muestra la naturaleza morfológica de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1;
- La Figura 18 muestra un diagrama comparativo de los rendimientos catalíticos de la muestra CM_{m2} del Ejemplo 2 en la reacción de oxidación de fenol en fase líquida con aire/oxígeno (CWAO) con respecto a los de una composición de referencia similar, preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195], y otros sistemas basados en ceria (CeO_2) y metales nobles (Ru, Pd, Pt) conocidos en la bibliografía [Topics Catal., 33 (2005) 77];
- 25 - La Figura 19 muestra un diagrama comparativo de la selectividad al CO_2 de la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1 en la reacción de oxidación de fenol en fase líquida con aire/oxígeno (CWAO) con respecto a los de una composición de referencia similar, preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] a una temperatura de 130 a 150 °C;
- 30 - La Figura 20 muestra un diagrama comparativo entre el rendimiento catalítico de la muestra CM_{m2} del Ejemplo 2 en la reacción de oxidación de ácido acético en fase líquida con aire/oxígeno (CWAO), en términos de conversión de ácido acético (barra gris) y selectividad al CO_2 (barra negra), en comparación con los de una composición de referencia similar preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195].
- 35 - La Figura 21 muestra un diagrama ilustrativo de los resultados obtenidos a partir de la muestra CM_{m1} a una temperatura de 70 °C en la retirada de cianuro e iones de cobre presentes en agua residual industrial de tratamiento de superficies metálicas, y
- 40 - la Figura 22 muestra un diagrama ilustrativo del resultado eco-toxicológico realizado sobre agua residual industrial contaminada tratada a una temperatura de 70 °C con la muestra CM_{m1} del Ejemplo 1.

Ejemplos

Métodos de análisis

- 45 La composición química de los catalizadores se obtuvo por medidas de fluorescencia de rayos X (XRF) usando un espectrofotómetro modelo BRUKER AXS-S4 Explorer X-ray Fluorescence spectrometer. Las muestras se analizaron en el estado de transferencia, sin manipulación adicional.

- 50 La determinación de los valores de área de superficie total, de porosimetría y radio de poro de las composiciones catalíticas se realizó usando medidas de adsorción física de nitrógeno a su temperatura de condensación (-196 °C) y procesamiento del isoterma de adsorción relativa, en el intervalo p/p_0 de 0 a 0,3, por el método BET para determinar la cantidad de monocapa adsorbida de N_2 en la "monocapa" (V_m). Mediante los mismos isotermos se obtuvieron curvas de distribución porosimétrica, aplicando los métodos "Horvath-Kavazoe" y "BJH" respectivamente para la evaluación y determinación del tamaño y distribución de micro y mesoporos. Las medidas se hicieron usando una herramienta automatizada para la determinación de isotermos de adsorción (Micrometrics, mod. ASAP 20-10). Antes de las medidas, todas las muestras se pretrataron a una temperatura de 100-400 °C a vacío hasta que alcanzaron

valores de presión residual por debajo de 1 Pa (0,01 mbar).

La naturaleza de las fases sólidas, entendida como el grado de cristalinidad, y el tipo de las diversas especies cristalinas que pueden estar presentes han sido evaluados mediante el uso de un difractómetro de rayos X en polvo, equipado con detector dual, modelo Phillips X-Pert diffractometer. El instrumento está equipado con un generador de corriente de alto voltaje (generador HT PW1830), una fuente monocromática de rayos X (lámpara de cobre y níquel, filtro β) Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Las medidas se llevaron a cabo aplicando a la fuente un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. El tamaño medio de las cristalitas se obtuvo por medidas para ensanchamiento de la banda de difracción de la att X como indica la ecuación de Sherrer:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos(2\theta/2)}$$

10 donde: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, B es la anchura de la línea de difracción calculada como FWHM en grados 2θ y la posición del máximo de la línea.

La ecuación de Sherrer se aplicó al pico XRD característico de las especies cristalinas, en la adquisición de una distribución Gaussiana del pico.

15 La identificación de los picos de difracción se realizó en base a espectros de referencia contenidos en la base de datos Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS).

La morfología y características estructurales a nivel microscópico se analizaron por observaciones microscópicas electrónicas de transmisión usando un instrumento PHILIPS CM12 que tenía una resolución máxima (punto a punto) de 2,4 \AA . Las muestras se prepararon dispersando el catalizador en alcohol isopropílico bajo ultrasonidos y depositando después una gota de la suspensión sobre cribas de oro.

20 Las micrografías que describen la textura de los diversos materiales se obtuvieron mediante el uso de un microscopio SEM Philips modelo XL EGF/SFEG Scanning Electron Microscopy, equipado con una pistola de emisión de campo para la generación de electrones y una sonda EDAX para medidas analíticas. Las imágenes se obtuvieron trabajando con un voltaje de aceleración de 5-20 kV, y una distancia lente a muestra de 20-10 mm. Las medidas se realizaron después de un tratamiento de la muestra a vacío (ultravacío) y recubrimiento de oro (revestimiento por pulverización de oro).

25 Los datos del análisis de la química de superficie se obtuvieron usando un espectrómetro-espectroscopio de Physical Electronics GMBH PHI 5800-0 (XPS/ESCA), operando con radiación monocromática Al-K α a una potencia del rayo incidente de 350 W y con una energía de paso de 10-60 eV.

30 Los ensayos en fase líquida en la retirada de fenol, ácido acético, cianuro y metales pesados se han realizado en un autoclave hecho de acero AISI 316 cubierto completamente con PTFE, trabajando a alta presión.

35 La concentración de fenol, ácido acético y cianuro se determinó por medidas de cromatografía líquida usando un sistema HPLC (Dionex Pump Series P680) provisto con dos bombas para disolvente, un módulo de control del sistema neumático, un inyector manual (modelo Rheodyne), y un detector (Dionex UV-vis detector UVD 170U). La separación e identificación de compuestos se realizó usando una columna cromatográfica de tipo relleno operando a fase inversa (C16 Acclaim PolarAdvantage 3 μm , dim. 4,6 x 150 mm), mientras que para el control operacional del instrumento, la adquisición y el procesamiento de los datos se realizó usando un programa informático adecuado. La concentración de carbono orgánico total (TOC) en disolución se determinó por medio de una herramienta automatizada Shimadzu (Mod 5000A). La cantidad de dióxido de carbono formado durante la reacción CWO de fenol se determinó gravimétricamente, burbujeando la corriente gaseosa que sale del reactor en una disolución saturada de Ba(OH) $_2$. El precipitado de BaCO $_3$ se filtró, se lavó, se secó a 100 $^\circ\text{C}$ y después se pesó.

Preparación de composiciones catalíticas

Ejemplo de referencia 1

Preparación de la composición Mn $_{0,5}$ Ce $_{0,5}$ O $_x$ mediante el protocolo m1. Muestra CM $_{m1}$

Los materiales usados para la preparación de la muestra CM $_{m1}$ son:

- 45
- Nitrato manganoso hidratado (Mn(NO $_3$) $_2$ 4H $_2$ O) disponible en Aldrich,
 - Nitrato ceroso hidratado (Ce(NO $_3$) $_3$ 6H $_2$ O) disponible en Aldrich,
 - Permanganato de potasio (KMnO $_4$) [0,12 M] disponible en Aldrich,
 - Hidróxido de potasio (KOH) disponible en Aldrich,

- Agua bidestilada (H₂O) disponible en Carlo Erba.

De acuerdo con la primera descripción del método de preparación (protocolo m1), para la preparación de 10 g de la composición catalítica Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x, se prepararon las siguientes disoluciones:

- 5
- Disolución reductora: 200 ml que contenían ión manganeso (Mn²⁺) en una concentración de 0,08 M e ión ceroso (Ce₃₊) en una concentración de 0,2 M;
 - Disolución oxidante: 200 ml que contenían ión permanganato (MnO⁴⁻) en una concentración de 0,12 M;
 - Disolución alcalina: 500 ml de hidróxido de potasio (KOH), en una concentración de 0,2 M.

10 La disolución oxidante se añadió a la disolución alcalina para obtener una nueva disolución definida como disolución B. De una manera lenta y continua, se añadió la disolución reductora a la disolución B, produciendo la precipitación de los metales/semimetales bajo fuerte agitación, mientras se mantenía un pH, potencial redox de la disolución B y velocidad de administración de la disolución reductora a la disolución B constantes.

Las condiciones experimentales adoptadas en la preparación fueron las siguientes:

- pH de precipitación = 8,0
- Temperatura de precipitación (T_p) = 70 °C

15

- Fuerza iónica inicial de la disolución B (μ_i) = 1,04 M
- Potencial redox de la disolución oxidante (E_{oxi}ⁱ) = entre 0,88 y 1,00 V
- Velocidad de adición (v_r) de la disolución reductora a la disolución B igual a aproximadamente 100 ml/h.

20 Después de la preparación, la muestra se lavó con agua destilada a 90 °C hasta la neutralización del pH de las aguas de lavado y, después, se puso en una estufa para secado a 100 °C durante un tiempo de 16 horas. Posteriormente, el catalizador se sometió a un tratamiento de calcinación en aire a 400 °C durante 6 horas.

Ejemplo 2. Preparación de la composición Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x por el protocolo m2. Muestra CM_{m2}

Los materiales usados para la preparación de la muestra CM_{m2} son:

- Nitrato manganeso hidratado (Mn(NO₃)₂ · 4H₂O) disponible en Aldrich,
- Nitrato cérico amónico (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) disponible en Aldrich,

25

- Permanganato de potasio (KMnO₄) disponible en Aldrich,
- Hidróxido de potasio (KOH) disponible en Aldrich,
- Agua bidestilada (H₂O) disponible en Carlo Erba.

De acuerdo con la segunda descripción del método de preparación (protocolo m2), para la preparación de 10 g de la composición catalítica Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x se prepararon las siguientes disoluciones:

- 30
- Disolución reductora: 200 ml que contenían ión manganeso (Mn²⁺) en una concentración de 0,12 M;
 - Disolución oxidante: 100 ml que contenían el ión permanganato (MnO⁴⁻) en una concentración de 0,16 M;
 - Disolución de promotores: 100 ml que contenían ión cérico (Ce⁴⁺) en una concentración de 0,4 M.

35 La disolución oxidante se añadió a la disolución de promotores obteniendo una nueva disolución definida como A'. De una manera lenta y continua, se añadió la disolución A' a la disolución reductora, produciendo la precipitación de los óxidos bajo fuerte agitación, mientras se mantenía un pH, mediante la adición de hidróxido de potasio (KOH) 0,2 M, y una velocidad de administración de la disolución A', constantes.

Las condiciones experimentales adoptadas en la preparación fueron las siguientes:

- pH de precipitación = 5,0
- Temperatura de precipitación (T_p) = 70 °C

40

- Fuerza iónica inicial de la disolución A' (μ_i) = 0,36 M
- Potencial redox inicial de la disolución reductora (E_{rid}ⁱ) = entre 0,67 y 0,42 V

- Velocidad de adición (v_a) de la disolución A¹ a la disolución reductora aproximadamente 100 ml/h.

Después de la preparación, la muestra se lavó con agua destilada a 90 °C hasta la neutralización del pH de las aguas de lavado y, después, se puso en una estufa para secado a 100 °C durante un tiempo de 16 horas. Posteriormente, el catalizador se sometió a un tratamiento de calcinación en aire a 400 °C durante 6 horas.

5 Ejemplo 3. Preparación de la composición $Ce_{0,4}Zr_{0,1}Mn_{0,5}O_x$ mediante el protocolo m1. Muestra CMZ_{m1}

Los materiales usados para la preparación de la muestra $Mn_{0,5}Ce_{0,4}Zr_{0,1}O_x$ son:

- Nitrato manganoso hidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) disponible en Aldrich,
- Nitrato ceroso ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) disponible en Aldrich,
- Cloruro de circonilo ($Zr(OH)_2Cl_2 \cdot xH_2O$) disponible en Aldrich,
- 10 - Permanganato de potasio ($KMnO_4$) disponible en Aldrich,
- Hidróxido de potasio (KOH) disponible en Aldrich,
- Agua bidestilada (H_2O) disponible en Carlo Erba.

De acuerdo con la primera descripción del método de preparación (protocolo m1), para la preparación de 10 g de la composición catalítica $Mn_{0,5}Ce_{0,4}Zr_{0,1}O_x$, se prepararon las siguientes disoluciones:

- 15 - Disolución reductora: 100 ml que contenían ión manganoso (Mn^{2+}) en una concentración de 0,23 M e ión ceroso en una concentración de 0,26 M;
- Disolución de promotores que contenía 100 ml de ión circonilo (ZrO^{2-}) en una concentración de 0,13 M;
- Disolución oxidante: 200 ml que contenían ión permanganato (MnO_4^-) en una concentración de 0,08 M;
- Disolución alcalina: 500 ml de hidróxido de potasio (KOH) en una concentración de 0,2 M.

20 La disolución reductora se añadió a la disolución de promotores obteniendo una nueva disolución definida como disolución A. Se añadió la disolución oxidante a la disolución alcalina para obtener una nueva disolución definida como disolución B. De una manera lenta y continua, se añadió la disolución A a la disolución B, produciendo la precipitación de los óxidos bajo fuerte agitación, mientras se mantenía un pH, potencial redox de la mezcla B y velocidad de administración de la disolución A a la disolución B constantes.

25 Se adoptaron las condiciones experimentales en la preparación:

- pH de precipitación = 8,0
- Temperatura de precipitación (T_p) = 70 °C
- Fuerza iónica inicial de la disolución A (μ_i) = 0,16 M
- Potencial redox inicial de la disolución oxidante (E_{oxi}^i) = entre 0,88 y 1,00 V

30 - Velocidad de adición (v_a) de la disolución A a la disolución B de aproximadamente 100 ml/h.

Después de la preparación, la muestra se lavó con agua destilada a 90 °C hasta la neutralización del pH de las aguas de lavado y, después, se puso en una estufa para secado a 100 °C durante un tiempo de 16 horas. Posteriormente, el catalizador se sometió a un tratamiento de calcinación en aire a 400 °C durante 6 horas.

Ejemplo 4. Preparación de la composición $Mn_{0,4}Ce_{0,3}Ti_{0,3}O_x$ mediante el protocolo m1. Muestra CMT_{m1}

35 Los materiales usados para la preparación de la muestra $Mn_{0,4}Ce_{0,3}Ti_{0,3}O_x$ son:

- Nitrato manganoso hidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) disponible en Aldrich,
- Nitrato ceroso ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) disponible en Aldrich,
- Cloruro titanoso ($TiCl_3$) disponible en Aldrich como una disolución al 10% en peso en HCl a 20-30%,
- Permanganato de potasio ($KMnO_4$) disponible en Aldrich,
- 40 - Hidróxido de potasio (KOH) gota a gota disponible en Aldrich,
- Agua bidestilada (H_2O) disponible en Carlo Erba.

De acuerdo con la primera descripción del método de preparación (protocolo m1), para la preparación de 10 g de la composición catalítica $Mn_{0,4}Ce_{0,3}Ti_{0,3}O_x$, se prepararon las siguientes disoluciones:

- Disolución reductora: 100 ml que contenían ión manganeso (Mn^{2+}) en una concentración de 0,13 M e ión ceroso (Ce^{3+}) en una concentración de 0,26 M;
- 5 - Disolución de promotores que contiene 100 ml de ión titanoso (Ti^{3+}) en una concentración de 0,26 M;
- Disolución oxidante: 200 ml que contienen ión permanganato (MnO_4^-) en una concentración de 0,125 M;
- Disolución alcalina: 500 ml de hidróxido de potasio (KOH) en una concentración de 1,5 M.

La disolución reductora se añadió a la disolución de promotores obteniendo una nueva disolución definida como A. La disolución oxidante se añadió a la disolución alcalina para obtener una nueva disolución definida como disolución B. De una manera lenta y continua, se añadió la disolución A a la disolución B, produciendo la precipitación de los óxidos bajo fuerte agitación, mientras se mantenía un pH, potencial redox de la mezcla B y velocidad de administración de la disolución A a la disolución B constantes.

Las condiciones experimentales tomadas en la preparación fueron:

- pH de precipitación = 8,0
- 15 - Temperatura de precipitación (T_p) = 80 °C
- Fuerza iónica inicial de la disolución B (μ_i) = 0,25 M
- Potencial redox inicial de la disolución oxidante (E_{oxi}^i) = entre 0,88 y 1,00 V
- Velocidad de adición (v_a) de la disolución A a la disolución B de aproximadamente 100 ml/h.

Después de la preparación, la muestra se lavó con agua destilada a 90 °C hasta la neutralización del pH del agua de lavado y después se puso en una estufa para secado a 100 °C durante un tiempo de 16 horas. Posteriormente, el catalizador se sometió a un tratamiento de calcinación en aire a 400 °C durante 6 horas.

Propiedades químicas y físicas

Ejemplo 5

Con observación y microscopía electrónica de barrido (SEM: Microscopía Electrónica de Barrido) a bajo aumento, el polvo de las composiciones catalíticas de la presente invención aparece como agregados de macropartículas de forma cuadrada, con un tamaño medio entre 50 y 150 μm completamente diferente del polvo de coprecipitación equivalente, que consiste en partículas excesivamente finas (5-20 μm). A aumentos altos, las composiciones catalíticas de la presente invención parecen consistir en partículas nanoscópicas y de forma esférica, nunca observadas previamente para estos compuestos. Como evidencia de esto, las imágenes SEM de las Figuras 1A, 1A', 1B, 1B' muestran la diferente morfología de la muestra CM_{m1} (Composición $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$) con respecto a la de una composición catalítica similar preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195], mostrada aquí como punto de referencia. Las imágenes a bajo aumento, Figura 1A, demuestran que la composición de $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$ (muestra CM_{m1}) consiste en estructuras medias a grandes, formas bastante regulares y claramente agudas (bordes afilados). La geometría de estas estructuras demuestra la gran cohesión de las partículas que constituyen la composición $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$ (Muestra CM_{m1}), prefigurando el desarrollo ordenado del material. En contraste, la imagen SEM de la Figura 1B muestra la total ausencia de estructuras ordenadas en el catalizador de referencia, ya sean grandes o pequeñas o en cualquier caso mayores que 0,5 micrómetros. La ausencia de estructuras ordenadas en el catalizador preparado por coprecipitación muestra las limitaciones de la misma técnica de preparación, donde los materiales son para ser realizados para agregación y precipitación caótica de los iones en disolución, lo que da lugar a un tamaño de gránulo y variables incontrolables, que se agregan en estructuras lamelares. La imagen SEM de alto aumento mostrada en la Figura 1A destaca la estructura nanoscópica de la composición $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$ (Muestra CM_{m1}), que consiste en esferas nanohomogéneas de 20 nm de diámetro medio. Las nanoesferas están conectadas unas a otras para formar una trama llena de huecos, que da gran porosidad al material. Por el contrario, la imagen de la Figura 1B del material de coprecipitación muestra una estructura compacta, caracterizada por una superficie lisa, laminar y exenta de porosidad.

Ejemplo 6

La estructura mesoporosa de la composición catalítica objeto de la presente invención ha sido demostrada por fisiosorción de nitrógeno (N_2) a una temperatura de -196° C (77 K). Como demuestra el gráfico de la Figura 2, el isoterma de adsorción de la muestra Cm_{m1} (Composición de $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$) es del "tipo IV".

Este tipo de isoterma connota los materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer, Demige, Deming y Teller. En particular, este material muestra un proceso de adsorción de tipo "Langmuir" hasta la presión relativa

(P/P^0) de aproximadamente 0,25, a la cual se observa el solapamiento máximo de la superficie dando como resultado la formación de una monocapa (el punto m), es decir, la formación de una única capa de nitrógeno adsorbido en la superficie entera. Para incrementos sucesivos de la presión ($P/P^0 = 0,25$ a $0,55$), en la superficie de la composición catalítica, se depositan varias capas de nitrógeno (el revestimiento de adsorción de tipo multicapa) de la presión más alta que conducen a la condensación capilar del gas (licuefacción) dentro de los poros, como evidencia la presencia del bucle de histéresis.

Ejemplo 7

El gráfico de la Figura 3 describe la distribución porosimétrica de la composición $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$ (Muestra CM_{m1}). El ochenta por ciento de los huecos de la composición es debido a mesoporos, el 75% de estos tiene un diámetro de entre 7-11 nm. El 10% de la porosidad total es debida a la presencia de macroporos con un diámetro de 60-70 nm. La composición de $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$ (Muestra CM_{m1}) muestra una estructura porosimétrica homogénea y extremadamente uniforme, demostrando los buenos resultados obtenidos con la técnica de preparación de la presente invención.

Ejemplo 8

El gráfico de la Figura 4 muestra la relación que correlaciona el tamaño de las nanoesferas con el contenido de cerio en la composición objeto de la presente invención. Los datos se refieren a composiciones catalíticas que consisten predominantemente (> 95%) en compuestos de cerio (Ce) y manganeso (Mn). El informe indica una reducción progresiva del diámetro de las nanoesferas al aumentar la fracción atómica de cerio (X_{Ce}) en la composición catalítica, según la tendencia sigmoideal descrita en la Figura 4.

Ejemplo 9

El gráfico de la Figura 5 muestra los dos informes que correlacionan el tamaño de las nanoesferas con el área de superficie y el diámetro de los poros de la composición catalítica objeto de la presente invención. Los datos se refieren a composiciones catalíticas que consisten predominantemente (> 95%) en compuestos de cerio (Ce) y manganeso (Mn). Los informes indican que, según aumenta el tamaño de las nanoesferas, aumenta consiguientemente el diámetro medio de los poros y disminuye el área de superficie total de las composiciones catalíticas, según la tendencia lineal indicada en la Figura 5.

Ejemplo 10

El gráfico de la Figura 6 muestra un esquema ilustrativo que describe el mecanismo de crecimiento y la concatenación de las nanoesferas a partir de las que se origina la estructura de las composiciones catalíticas de la presente invención.

El patrón correlaciona el desarrollo de la estructura de la composición catalítica con el control de ciertos parámetros relacionados con la técnica de preparación descrita en la presente invención. En particular, el esquema describe el crecimiento de nanoesferas con relación atómica de manganeso/cerio (Mn_{at}/Ce_{at}) creciente en la composición catalítica.

Ejemplo 11

El gráfico de las Figuras 7A, 7B, 7C, 7D ilustra esquemáticamente las diversas etapas que conducen a la realización de la estructura mesoporosa de las composiciones catalíticas de la presente invención. La Figura 7A muestra la fotografía SEM que representa la textura superficial de la muestra CM_{m1} (Composición de $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$).

La imagen de la Figura 7B describe la fase inicial de la realización de la estructura mesoporosa de las composiciones catalíticas, donde la agregación equidimensional de las nanoesferas bidimensionales conduce a una primera estructura de la superficie bastante regular. Esta primera estructura se caracteriza por la presencia de empaquetado vacío intergranular, o las áreas en las que, por razones geométricas, no se realiza el contacto entre las nanoesferas. Siempre por razones geométricas, el tamaño de los huecos de empaquetado variará con el tamaño de las nanoesferas y su concatenación. La figura muestra la presencia de huecos intergranulares estrechos, de 2-20 nm de diámetro (indicados por la referencia a "s"), medios (20-50 nm de diámetro, referencia "m") y grandes (diámetro mayor que 50 nm, referencia "a").

La imagen de la Figura 7C describe la fase en la que, para procesos posteriores de estratificación y concatenación, la estructura inicial aumenta tridimensionalmente, conduciendo a la formación de canales incipientes bastantes regulares, con mesoporos "mp" de diámetro entre 2 y 50 nm y macroporos "MP" de diámetro mayor que 50 nm. La imagen de la Figura 7D describe la fase de consolidación de la estructura mesoporosa, que conduce a la formación de mesoporos "mp" de tamaño extremadamente uniforme. Este esquema proporciona una prueba de los buenos resultados obtenidos con la nueva técnica de preparación, que, mediante el control directo del tamaño de las nanoesferas, proporciona composiciones catalíticas específicas tejiéndolas, adaptándolas/optimizándolas para las diversas necesidades de la práctica industrial.

Ejemplo 12

El gráfico de barras de la Figura 8 muestra la comparación de la adsorción de fenol de la muestra CM_{m1} (Composición $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$) con respecto a la reportada por una composición similar preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] y de otros sistemas basados en ceria (CeO_2) y metales nobles (es decir, Ru, Pd, Pt), preparados según lo que se reporta en la bibliografía [Topics Catal., 33 (2005) 77], medida después de 5 minutos de contacto con una disolución acuosa que contiene 1.000 ppm de fenol. El ensayo de adsorción se realizó a 100 °C y 1,42 MPa (14 atm). El gráfico indica que, en sólo 5 minutos, la composición catalítica $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ (muestra CM_{m1}) es capaz de retirar de la disolución por adsorción una cantidad de fenol igual a 45% de su peso, mientras que el coprecipitado catalítico equivalente [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] retira una cantidad de fenol que es cuatro veces menor que la de la muestra CM_{m1} . La retirada operada por otros catalizadores basados en ceria (CeO_2) y metales nobles es también diez veces menor que la de la muestra CM_{m1} .

Ejemplo 13

Los dos gráficos de las Figuras 9A y 9B muestran los isoterms de adsorción ($T = 26,9$ °C (299 K), $P < 40$ kPa (400 mbar)) de vapores de éter metil-terc-butílico (MTBE), obtenidos respectivamente con la muestra CM_{m1} (Composición $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$) y una muestra de zeolita altamente adsorbente (zeolita tipo Y desaluminada, disponible en Zeolyst CBV con el código 901; SA 780 m^2/g ; APD 0,7 nm) ensayada recientemente con éxito en la retirada de algunos contaminantes orgánicos contenidos en aguas residuales urbanas. La zeolita en la Figura 9B muestra una adsorción de tipo "I", que confirma la estructura de esta zeolita microporosa. La zeolita alcanza la saturación máxima en MTBE a la presión parcial (P/Ps) de 0,8, con un valor de acumulación de 0,15 gramos de MTBE por gramo de zeolita.

El isoterms de adsorción de MTBE de la composición $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$ (Muestra CM_{m1}) mostrado en la Figura 9A es por el contrario como "IV", en confirmación de la estructura mesoporosa de esta composición. La composición catalítica alcanza la saturación máxima en MTBE a un valor menor que 40 kPa (400 mbar) de presión ($P/Ps > 0,8$), siendo capaz de almacenar dentro de los poros de su estructura 0,47 gramos de MTBE por gramo de composición, lo que es tres veces mayor que la capacidad de almacenamiento de la zeolita comercial.

Ejemplo 14

La Figura 10 muestra una foto HR-TEM que describe la estructura de la muestra CM_{m1} (Composición de $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_x$). La imagen HR-TEM son agregados inmediatamente observables de fase cristalina DNC, que consisten en "cristalitos" de diámetro menor que 6 nm y una media de 2-3 nm, que asumen diversas orientaciones de retículo. Las distancias de retículo medidas prueban la simetría del óxido de cerio cristalino de la invención. La fase DNC está dispersada homogéneamente en la fase vítrea (MSV), que consiste en subóxidos de cationes de manganeso que también incorporan cerio trivalente y tetravalente.

Ejemplo 15

Las Figuras 11A y 11B muestran el patrón de difracción de seis composiciones catalíticas caracterizadas por un contenido diferente de cerio. Las reflexiones de la difracción de rayos X se recogieron respectivamente en las zonas 20-38 (Figura 11A) y 40-68 grados 2theta (Figura 11B). Las composiciones catalíticas tienen un contenido de cerio en términos de fracción atómica (X_{Ce}) que varía entre 0,27 y 0,75. Como puede verse, todas las muestras muestran dos picos de difracción anchos, asimétricos, y de amplitud 16-18 grados, situados a aproximadamente 30° y 48° 2theta, cuya intensidad crece con el aumento del contenido de cerio en las composiciones.

Ejemplo 16

Las Figuras 12A y 12B muestran los resultados del análisis deconvolutivo del patrón de difracción del área 20-38 grados 2theta de dos composiciones catalíticas, que tienen una fracción atómica de cerio (X_{Ce}) de 0,27 y 0,75 respectivamente. Los resultados del análisis deconvolutivo muestran que el pico a 30 grados 2theta es dado por la combinación/superposición lineal (convolución) de las señales XRD debidas a la reflexión de rayos X en planos de cristales de óxido de cerio (fase DNC) y la fase "dispersante" de la "vítrea" (fase MSV). En particular, la deconvolución matemática indica la presencia de tres picos en el área 20-38 grados 2theta, centrados respectivamente a aproximadamente 28,6, 30,2 y 33,0 grados 2theta. Los picos a 28,6 y 33,0 responden respectivamente a la reflexión de rayos X en las caras cristalográficas del óxido de cerio de la invención a índices de Miller de <111> y <200> respectivamente. El pico más alto producido, situado a 30,2 grados 2theta, es el resultado de los efectos de la dispersión de la radiación por la mezcla sólida vítrea (MSV).

Además, la intensidad de las reflexiones cristalinas <111> y <200> es mayor en la composición catalítica a mayor fracción atómica de cerio ($X_{Ce} = 0,75$).

Ejemplo 17

La Figura 13 muestra la correlación que describe el aumento de la fracción de área en la fase DNC de XRD con el aumento de la fracción atómica de cerio (X_{Ce}). El valor de fracción cristalina relativa (FCR) se estimó como relación

de área relativa a los picos XRD de óxido de cerio (CeO_x , $1,5 \leq x \leq 2$) dividida por el área total XRD. Este resultado demuestra que el contenido de cerio es un factor decisivo en el control de la fase DNC.

Ejemplo 18

5 La Figura 14 muestra la tendencia de una concentración relativa de Mn en las capas superficiales ($\text{Mn}_{\text{superficie}}/\text{Mn}_{\text{masa}}$) variando la fracción atómica de manganeso en las composiciones (X_{Mn}). Los resultados se refieren a las composiciones catalíticas preparadas con diferente contenido de Mn con la técnica de la presente invención (curva superior) y a composiciones similares mostradas en la bibliografía reciente [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] y usadas aquí como referencia (curva inferior). La Figura 14 muestra cómo, independientemente del contenido de manganeso, las composiciones catalíticas de la presente invención exhiben una concentración más alta de manganeso en las capas superficiales con respecto a las internas ($\text{Mn}_{\text{superficie}}/\text{Mn}_{\text{masa}} > 1$). Por el contrario, las composiciones de referencia demuestran una concentración aumentada de manganeso en las capas de la masa ($\text{Mn}_{\text{superficie}}/\text{Mn}_{\text{masa}} < 1$). Esta diferencia se hace más grande cuando el contenido de manganeso en la composición catalítica es muy bajo, tendiendo progresivamente a encogerse para cargas de manganeso crecientemente altas. La diferencia, por supuesto, es ninguna cuando el material está hecho de un solo componente ($X_{\text{Mn}} = 1$).

15 Ejemplo 19

La Figura 15 muestra la tendencia del área de superficie relativa al manganeso, calculada como el producto de la fracción atómica del manganeso y el área de superficie total [$(\text{Mn}_{\text{at}} / (\text{Mn} + \text{Ce}_{\text{at at}})) \cdot \text{SA BET}$], la variación de la fracción atómica de manganeso en las composiciones (X_{Mn}). Los resultados se refieren a las composiciones catalíticas preparadas con diferente contenido de Mn con la técnica de la presente invención (curva superior) y a composiciones similares proporcionadas en la bibliografía reciente [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195] y usadas aquí como referencia (curva inferior). La Figura 15 muestra cómo la concentración más alta de manganeso en las capas superficiales, combinado con el mayor área de superficie total de las composiciones catalíticas de la presente invención, hacen que exhiban un mayor área que la de composiciones catalíticas reportadas en la bibliografía.

25 Ejemplo 20

Las Figuras 16A y 16B muestran el “mapeo químico” de un área de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de la superficie de la muestra CM_{m1} (Composición de $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_x$). El resultado del barrido XPS muestra la distribución “perfectamente uniforme” de los átomos de cerio (Ce) y manganeso (Mn) en las capas superficiales. La superficie de la muestra CM_{m1} consiste en 58% de manganeso, y cationes de cerio el 42% restante, con una desviación de $\pm 4\%$ en comparación con la media. Este resultado revela también que la muestra CM_{m1} (Composición de $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_x$) presente en las capas superficiales es aproximadamente 1,4 veces mayor que las capas interiores.

Ejemplo 21

En las imágenes de las Figuras 17A y 17B se muestran los resultados de medidas ESCA y SEM obtenidas a partir de barridos de la superficie muy “estrechos” ($1.000 \text{ nm} \times 1.000 \text{ nm}$) de la superficie de la muestra CM_{m1} . El mapa químico muestra áreas con la concentración más alta de cerio (áreas grises), que comprenden la fase DNC, y áreas con la concentración más alta de manganeso (áreas grises oscuras), que comprenden la fase MSV. Las áreas perimetrales que constituyen las superficies interfaciales (o contacto) entre las fases DNC y MSV son de tono medio (50-60% de gris), incluyendo las áreas en las que la interacción entre cerio (Ce) y manganeso (Mn) ocurre a nivel “iónico”, mediante la creación de puentes de oxígeno [-Mn-O-Ce-].

40 Comparando la imagen SEM de la textura (Figura 17B) con la del mapa químico (Figura 17A), se muestra que las nanoesferas que constituyen esta composición catalítica son estadísticamente equivalentes en tamaño y composición.

Aplicaciones en procedimientos de retirada de contaminantes por adsorción y oxidación

Ejemplo 22

45 El gráfico de la Figura 18 muestra una comparación entre el rendimiento catalítico de la muestra CM_{m2} en la reacción del fenol CWAO en comparación con el de una composición de referencia similar, preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195], y de otros sistemas basados en ceria (CeO_2) y metales nobles (es decir, Ru, Pd, Pt) conocidos en la bibliografía [Topics Catal., 33 (2005) 77]. Los resultados catalíticos se expresan en términos de concentración residual de fenol y carbono orgánico total (TOC), obtenidos después de 15 minutos de reacción. Los ensayos catalíticos se realizaron a una temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$, a la presión total de $1,4 \text{ MPa}$ (14 atm) (oxígeno $0,9 \text{ MPa}$ (9 atm)) y con una relación catalizador/fenol igual a 2. Los datos confirman el mejor rendimiento catalítico de la muestra CM_{m2} en la reacción de CWAO de fenol, que consigue la retirada prácticamente completa del fenol y el TOC después de sólo 15 minutos, en comparación con aproximadamente la mitad de rendimiento obtenido por el catalizador convencional, significativamente menor, y por encima de sistemas basados en ceria (CeO_2) y metales nobles.

Ejemplo 23

5 El gráfico de la Figura 19 muestra una comparación entre el rendimiento catalítico de la muestra CM_{m1} en la reacción del fenol CWAO en comparación con el de una composición de referencia similar, preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195], en términos de selectividad al CO_2 después de 6 horas de reacción. Los ensayos catalíticos se realizaron a una temperatura de 130 °C y 150 °C, una presión total de 1,2 y 1,4 MPa (12 y 14 atm) (oxígeno 0,9 MPa (9 atm)) y con una relación catalizador/fenol igual a 5. Los datos demuestran la mejorada selectividad al CO_2 de la muestra CM_{m2} en comparación con la muestra de referencia, tanto a 130 °C como a 150 °C.

Ejemplo 24

10 El gráfico de la Figura 20 muestra una comparación entre el rendimiento catalítico de la muestra CM_{m2} en la reacción CWAO de ácido acético en comparación con el de una composición de referencia similar, preparada por coprecipitación convencional [Appl. Catalysis. B: Environmental, 32 (2001) 195]. Los resultados catalíticos se expresan en términos de conversión de ácido acético y selectividad al CO_2 después de 30 minutos de reacción. Los ensayos catalíticos se realizaron a una temperatura de 150 °C, una presión total de 1,4 MPa (14 atm) (oxígeno 0,9 MPa (9 atm)) y una relación catalizador/fenol igual a 10. Los datos confirman el mejor rendimiento catalítico de la muestra CM_{m2} tanto en términos de conversión de ácido acético como de selectividad al CO_2 , que son casi el doble en comparación con el catalizador de referencia.

Ejemplo 25

20 El gráfico de la Figura 21 muestra los resultados obtenidos a partir de la muestra CM_{m1} en la retirada de cianuro e iones de cobre presentes en agua residual industrial de tratamiento de superficies metálicas. El ensayo se realizó a presión atmosférica, poniendo en contacto la disolución con la muestra a una temperatura de 70 °C, usando una relación muestra/disolución igual a uno. Los resultados del ensayo muestran que la muestra CM_{m2} es capaz de retirar eficazmente ambos contaminantes en aproximadamente 6 horas.

Ejemplo 26

25 La Figura 22 muestra los resultados de un ensayo ejecutado sobre agua residual industrial contaminada ecotoxicológica, tratada a 70 °C durante 6 horas con la muestra CM_{m1} . En particular, el gráfico mostrado en la Figura 22 muestra el crecimiento medio a 7 días medido en dos grupos independientes de 45 plantas irrigadas respectivamente con agua residual industrial contaminada con metales pesados y cianuros, y con el mismo agua después del tratamiento de purificación. La velocidad de crecimiento de plantas de lechuga es 10 veces más alta irrigando los brotes con agua tratada con el catalizador CM_{m1} en comparación con los irrigados con agua no tratada, demostrando que el catalizador CM_{m1} retira eficazmente las principales sustancias tóxicas para las plantas (metales pesados, cianuros, etc.), presentes generalmente en este tipo de agua residual industrial.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto nanoestructurado basado en composiciones de manganeso y cerio, compuesto de nanoesferas compuestas agregadas, que varían en tamaño de 1 a 40 nm, de nanopartículas cristalinas ultrafinas de uno o más compuestos de cerio, dispersadas en una mezcla sólida metaestable de uno o más óxidos subestequiométricos de manganeso, caracterizado por que dichos óxidos subestequiométricos de manganeso comprenden manganatos MeMnO_z , en donde $1 \leq z \leq 4$, estando Me constituido por uno o más elementos seleccionados entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y tierras raras, con la excepción de Mn.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que dichos manganatos comprenden manganeso bivalente (MnII), manganeso trivalente (MnIII), manganeso tetravalente (MnIV), manganeso hexavalente (MnVI) y manganeso heptavalente (MnVII) o mezclas de los mismos, preferiblemente en una cantidad de al menos 25% y no más que 75% del peso total del material, y lo más preferiblemente en una cantidad comprendida en el intervalo 45-55% del peso total del material.
3. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que Me se selecciona entre Ce, V, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Sn, Ga, Gd, Y, Zr, Al, Si, La, K, Li, Pb, Cs o mezclas de los mismos, preferiblemente entre Ti, Cr, Ce o mezclas de los mismos, y lo más preferiblemente es Ce.
4. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que dichos manganatos están presentes en una cantidad de al menos 1% y no más que 35% del peso total del compuesto de manganeso, y preferiblemente en una cantidad comprendida en el intervalo 10-15% del peso total del compuesto de manganeso.
5. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que dichos compuestos de cerio son óxidos nanocristalinos CeO_x , en donde $1,5 \leq x \leq 2,0$ o disoluciones sólidas de los mismos con elementos indirectos, en la forma de partículas cristalinas ultrafinas, con un diámetro de 1-10 nm.
6. Material compuesto según la reivindicación 5, caracterizado por que dichos óxidos nanocristalinos CeO_x están presentes en una cantidad de al menos 20% y no más que 85% del peso total del material, y preferiblemente en una cantidad comprendida en el intervalo 50-60% del peso total del material.
7. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que dichos compuestos de cerio comprenden compuestos de cerio que funcionan como promotores electrónicos/estructurales, elegidos entre óxidos (CeO_2 ; Ce_2O_3); peróxido cérico ($\text{Ce-H}_2\text{O-O}_2$), fluoruro cérico (CeF_4), sulfato cérico [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$], nitrato cérico amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$], sulfato cérico amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$], hexacloruro cérico amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{CeCl}_6$], peróxido ceroso [$\text{Ce-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2$], carbonato básico ceroso [CeOHCO_3], hidróxido ceroso [$\text{Ce}(\text{OH})_3$], carbonato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], oxicarbonato ceroso [$\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$], fosfato ceroso [$\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$], fluoruro ceroso [CeF_3], oxifluoruro ceroso [CeOF], sulfato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$], sulfuro ceroso [Ce_2S_3], oxisulfuro de cerio [$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$], nitrato ceroso [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], cloruro ceroso [CeCl_3], oxiclорuro ceroso [CeOCl], bromuro ceroso [CeBr_3] o mezclas de los mismos, preferiblemente en una cantidad comprendida en el intervalo 2-40% del peso total del material y lo más preferiblemente en una cantidad comprendida en el intervalo 10-20% del peso total del material.
8. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que comprende adicionalmente un promotor electrónico/estructural elegido entre alúmina, sílice, titanía, germania, circonia, aluminosilicatos, circonil-silicatos, óxidos de cromo, óxidos de cobre, óxidos de molibdeno, óxidos de tántalo, óxidos de cinc, óxidos de ytrio, óxidos de vanadio, óxidos de hierro y mezclas de los mismos.
9. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que tiene una estructura mesoporosa, con poros con un diámetro comprendido entre 5 y 50 nm, en donde preferiblemente el 80% del diámetro de los poros tiene valores de desviación estándar relativa (RSD) menores que 0,2.
10. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que tiene una concentración más alta de iones de manganeso en las capas superficiales que en las internas, con valores de la relación atómica de manganeso en la superficie con respecto a las capas interiores que varían entre 1,1 y 1,5.
11. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizado por que tiene una alta densidad superficial de sitios redox y sitios ácido-base, con valores que son mayores que $1,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.
12. Procedimiento para la producción de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- preparación de una disolución reductora obtenida por disolución, en agua o en una mezcla de agua/disolvente, de sales y compuestos solubles de manganeso divalente (Mn^{II}), cerio trivalente (Ce^{III}) y otros elementos metálicos (Me) capaces de generar pares redox;
 - preparación de una disolución de promotores, obtenida por disolución, en agua o en una mezcla de agua/disolvente, de sales y compuestos solubles que son precursores de promotores electrónicos/estructurales;

- mezclar dicha disolución reductora y dicha disolución de promotores, hasta obtener una disolución A;
 - preparación de una disolución oxidante, obtenida disolviendo compuestos químicos oxidantes fuertes en agua;
 - preparación de una disolución alcalina, obtenida disolviendo un agente alcalino (bases inorgánicas y orgánicas) en agua;
- 5
- mezclar la disolución oxidante con la disolución alcalina, hasta obtener una nueva disolución definida como disolución B, con $\text{pH} > 7$ y potencial oxidante $E > +0,80 \text{ V}$;
 - echar la disolución A en la disolución B, bajo agitación, manteniendo constante el pH y el potencial oxidante de la disolución B y la velocidad de administración de la disolución reductora;
- 10
- envejecimiento y espesamiento del precipitado formado y retirada posterior por filtración del precipitado de la disolución;
 - lavado del filtrado y secado posterior;
 - consolidación final de las estructuras de los precipitados y descomposición de cualesquiera sales/carbonatos/hidroxicarbonatos por tratamiento térmico.
13. Procedimiento para la producción de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- 15
- preparación de una disolución reductora obtenida por disolución, en agua o en una mezcla de agua/disolvente, de sales y compuestos solubles de manganeso divalente (Mn^{II}), cerio trivalente (Ce^{III}) y otros elementos metálicos (Me) capaces de generar pares redox, con un pH comprendido entre 4 y 5 y alto potencial reductor $E < 0,70 \text{ V}$;
- 20
- preparación de una disolución A', es decir, una disolución oxidante, obtenida disolviendo compuestos químicos oxidantes fuertes en agua;
 - echar la disolución A' en la disolución reductora, bajo agitación, manteniendo constante el pH y el potencial oxidante de la disolución reductora y la velocidad de administración de la disolución A';
 - envejecimiento y espesamiento del precipitado formado y retirada posterior por filtración del precipitado de la disolución;
- 25
- lavado del filtrado y secado posterior;
 - consolidación final de las estructuras de los precipitados y descomposición de cualesquiera sales/carbonatos/hidroxicarbonatos por tratamiento térmico, y preferiblemente comprende adicionalmente las siguientes etapas, que preceden a las etapas de mezcla:
- 30
- preparación de una disolución de promotores, obtenida por disolución, en agua o en una mezcla de agua/disolvente, de sales y compuestos solubles que son precursores de promotores electrónicos/estructurales;
 - mezclar dicha disolución oxidante y dicha disolución de promotores, hasta obtener una disolución modificada A';
- estando sin cambiar las etapas restantes.
14. Uso de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11, en la retirada de contaminantes que están presentes en fases líquida o gaseosa,
- 35
- mediante adsorción y oxidación.
15. Uso de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11, en la adsorción de metales pesados, cianuros, compuestos de azufre y diversas clases de compuestos orgánicos industriales tales como: pigmentos y tintes, polímeros (PEG), fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos.
- 40
16. Uso de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11, en la oxidación con aire/oxígeno y baja temperatura (60-160 °C) de cianuros y diversas clases de compuestos orgánicos industriales tales como pigmentos y tintes, polímeros (PEG), fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos.
- 45
17. Uso de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11 en el campo medioambiental, como filtro adsorbente y catalizador de oxidación, para la retirada a baja temperatura (60-160 °C) de moléculas de contaminantes tales como metales pesados, cianuros, compuestos de azufre, pigmentos, tintes, polímeros (PEG), fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos, que están presentes tanto en agua contaminada como en corrientes gaseosas.

18. Uso de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11 como catalizador de oxidación en reactores de lecho fijo (reactor de flujo de pistón (PFR), reactor de lecho con goteo (TBR), columna de burbujas rellena (PEC)) o reactores de lecho fluidizado (lecho fluidizado de tres fases (TPFB), columna de burbujas en suspensión (SBL)).
- 5 19. Uso de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11 en la retirada de contaminantes tales como cianuros, compuestos de azufre, pigmentos, tintes, polímeros (PEG), fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos, que están presentes tanto en aguas contaminadas o de procesos como en corrientes gaseosas.
- 10 20. Procedimiento para la retirada de contaminantes por medio de un material compuesto nanoestructurado basado en las composiciones de manganeso y cerio definidas en las reivindicaciones 1-11, que comprende un tratamiento de dos etapas en donde el material compuesto tiene el papel dual de filtro adsorbente y catalizador de oxidación, y funciona de una manera combinada y alternante, y preferiblemente dicho tratamiento de dos etapas proporciona, en secuencia:
- 15 - una primera etapa en la que las moléculas contaminantes que están presentes en aguas o corrientes gaseosas son retenidas/retiradas a baja temperatura (< 60 °C) en filtros de dicho material compuesto hasta su saturación, y
- una segunda etapa de oxidación de los contaminantes adsorbidos sobre dicho material compuesto, operada con aire precalentado, para la regeneración del filtro.