

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 496**

51 Int. Cl.:

B01J 37/10 (2006.01) **B01D 53/86** (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2011 PCT/US2011/027113**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129925**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11769238 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2558199**

54 Título: **Proceso para preparar catalizadores de metales nobles soportados mediante deposición hidrotérmica**

30 Prioridad:

13.04.2010 US 759320

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2020

73 Titular/es:

**TRONOX LLC (100.0%)
3301 NW 150th St
Oklahoma City, OK 73134, US**

72 Inventor/es:

**FU, GUOYI;
WATSON, MARK, B. y
MUEHLBERGER, CHARLES, B.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 797 496 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

Proceso para preparar catalizadores de metales nobles soportados mediante deposición hidrotérmica

5 ANTECEDENTES

1. Campo de la invención

10 **[0001]** De manera general, los conceptos de la invención que se desvela y reivindica en el presente documento están relacionados con los métodos para obtener catalizadores de nanopartículas de metales nobles soportadas en partículas de óxido metálico.

2. Antecedentes de la invención

15 **[0002]** Las nanopartículas de metales preciosos soportadas en óxidos metálicos pueden proporcionar catalizadores activos para diversas reacciones cuya importancia es tanto medioambiental como industrial. Por ejemplo, Rodriguez, et al. [1] muestran que las nanopartículas de oro depositadas en dióxido de titanio son catalizadores activos para la oxidación a baja temperatura del monóxido de carbono, la oxidación selectiva del propeno y las oxidaciones fotocatalíticas que se usan para la limpieza medioambiental. Normalmente, los catalizadores de metales preciosos soportados se preparan mediante uno de los siguientes procesos: a) coprecipitación, b) deposición/precipitación, o c) procesos de impregnación. Los detalles de estas tecnologías se describen en 'Preparation of Solid Catalysts', editado por G. Ertl, et al., Wiley-VCH, 1999; capítulo 4, págs. 315-388. En los procesos de coprecipitación, los precursores solubles del soporte y el metal precioso se precipitan juntos a partir de una solución (por ejemplo, regulando o ajustando el pH), tras lo cual viene el secado, la calcinación y la reducción del precipitado de metal precioso a la forma metálica. Los métodos de deposición-precipitación incluyen la precipitación (por ejemplo, ajustando el pH) de una sal o hidróxido del metal precioso en presencia de una suspensión del soporte, tras lo cual viene el secado, la calcinación y la reducción -normalmente, una reducción gaseosa a alta temperatura- para formar partículas metálicas. La preparación final del proceso, la impregnación, se realiza humedeciendo partículas de soporte secas con una solución de un metal precioso solubilizado, de tal manera que la solución de metal precioso impregna los poros del soporte. Tras la impregnación, se seca el soporte, lo cual provoca que la sal de metal precioso se precipite en los poros. Después, el soporte se calcina y se expone a un gas reductor para formar partículas metálicas en los poros.

35 **[0003]** Se creía que el oro tenía una actividad catalítica relativamente baja hasta que, hace poco, el profesor japonés Masatake Haruta informó acerca de catalizadores de oro muy activos [2, 3]. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos sobre catalizadores de oro soportados [4-6]. La Patente de EE. UU. Nº 4,698,324 describe un método de deposición-precipitación para producir catalizadores de oro soportados que incluye, primero, sumergir el soporte en una solución acuosa de un precursor de oro y un precursor de una base como la urea, madurar la mezcla a una temperatura elevada (por ejemplo, 70° C) y, después, separar el sólido, secar y calcinar. Se reivindica el hecho de que, puesto que la base para la precipitación del oro se produce 'in situ' descomponiendo la urea, las partículas de hidróxido de oro precipitadas tienen una alta homogeneidad. De manera similar, la Patente de EE. UU. nº 4,839,327, de los mismos autores que la anteriormente citada, describe con más detalle la mejora del proceso de deposición-precipitación para producir catalizadores de oro soportados. En ella se explica cómo se ha conseguido una fuerte unión entre las partículas de hidróxido de oro ultrafinas y el soporte mediante la precipitación de compuestos de oro bajo un pH controlado constantemente (7-11). Asimismo, la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. nº 2007/0219090 desvela un método mejorado de impregnación por humedad incipiente que incluye, primero, impregnar un soporte poroso con una solución de oro como ácido tetracloroáurico y una solución básica como carbonato sódico y, después, lavar el material con agua o una solución básica para eliminar los compuestos de cloro.

50 **[0004]** Los catalizadores de platino soportados se han usado ampliamente durante muchos años. Un método habitual para producir catalizadores de platino es la impregnación, aunque también se han usado otras técnicas. La Patente de EE. UU. nº 3,210,296 (1965) desvela la producción de un catalizador de platino soportado en alúmina (u óxido de aluminio) impregnando un soporte de alúmina con una solución no acuosa de un compuesto de platino. Se supone que el método era ventajoso porque conservaba el área de superficie del material de soporte. La Patente de EE. UU. nº 4,370,260 (1983) desvela un método que utiliza un proceso de impregnación de un paso para depositar múltiples metales del grupo del platino -incluyendo el platino, el paladio y el rodio- en soportes de óxido metálico como la alúmina. El catalizador se usaba para tratar el tubo de escape de un automóvil. Más recientemente, la Solicitud de Patente del Reino Unido 2 443 895 A (2008) desveló un catalizador de platino soportado en alúmina potenciada con bismuto. El método incluye impregnar un material de soporte seco con un solvente que contiene un metal catalizador. Se añade un agente reductor para formar partículas metálicas en los poros del soporte y, después, el catalizador metálico soportado se mezcla con un compuesto de bismuto, de manera que se obtiene un catalizador metálico soportado potenciado con bismuto.

65 **[0005]** En los últimos tiempos, también ha habido un interés significativo y se han realizado investigaciones usando catalizadores de plata en aplicaciones DeNO_x [7-13]. La preparación del catalizador de plata se describe en la

Patente de EE. UU. n° 3,575,888 (1971), que desvela un catalizador de plata que se prepara mediante la impregnación acuosa de soportes porosos con una solución de un compuesto de plata reducible, el secado en condiciones de temperaturas suaves y el tratamiento del material seco con un agente reductor en un solvente no acuoso. La Patente de EE.UU. n° 4,772,578 (1988) desvela un método de deposición de plata que incluye, primero, la deposición de un metal soportado -como el zinc- mediante un proceso de deposición en fase de vapor y, después, el tratamiento del material metálico soportado en una solución de un compuesto iónico metálico catalizador que se deposita en el soporte mediante un mecanismo electroquímico.

[0006] US-A-2009/0325787 desvela un proceso para preparar un nanocompuesto que comprende nanopartículas de dióxido de titanio, nanopartículas de óxido metálico y un estabilizador de superficie.

[0007] Una de las limitaciones de los procesos de la técnica anterior en este campo es que el tamaño de las partículas y la distribución del tamaño de las partículas catalizadoras de metales preciosos soportadas no pueden controlarse bien. A menudo, la deposición se realiza en poros de soporte que no están lo suficientemente expuestos a las condiciones controladas. Además, normalmente los compuestos depositados no son metálicos y, por lo tanto, las partículas requieren un tratamiento secundario para pasar a la forma metálica. Normalmente, estos tratamientos secundarios también disminuyen el grado de dispersión y, por consiguiente, reducen aún más el área de superficie efectiva de las partículas catalizadoras de metales preciosos. Los conceptos de la invención que se desvela y se reivindica en el presente documento abordan estos problemas proporcionando un proceso mejorado para obtener un catalizador de metales preciosos soportado.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

[0008] Los conceptos de la invención que se desvela y se reivindica en el presente documento están orientados a un proceso para obtener un catalizador que tiene nanopartículas de metales nobles depositadas en un soporte, tal y como se define y especifica en la reivindicación 1. El proceso incluye los siguientes pasos. Se proporciona una dispersión acuosa de partículas de soporte. Se prepara un 'slurry' o lechada de pretratamiento mezclando la dispersión acuosa de partículas de soporte con un precursor de metal noble soluble en agua y un agente reductor. Después, el 'slurry' de pretratamiento se trata hidrotérmicamente en un sistema sellado sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 40° C y alrededor de 220° C con una presión autógena y durante el tiempo suficiente para que se depositen las nanopartículas de metal noble, en forma metálica y sobre la superficie de las partículas de soporte; de manera que las nanopartículas de metal noble tienen un tamaño promedio de menos de alrededor de 50 nm.

[0009] También se desvela un método -no reivindicado- para controlar el tamaño de las partículas y el área de superficie efectiva de las nanopartículas de metal noble catalizadoras soportadas, que comprende los siguientes pasos. Se proporciona una dispersión acuosa de partículas de soporte y se prepara un 'slurry' o lechada de pretratamiento mezclando la dispersión acuosa de partículas de soporte con un precursor de metal noble soluble en agua y un agente reductor. Después, el 'slurry' de pretratamiento se trata hidrotérmicamente sometándolo a una temperatura predeterminada de entre alrededor de 40° C y alrededor de 220° C durante el tiempo suficiente para que se depositen las nanopartículas de metal noble -que tienen un tamaño de partícula preseleccionado- sobre la superficie de las partículas de soporte. La temperatura se determina basándose en el metal noble y en el tamaño de partícula seleccionado.

[0010] De este modo, utilizando (1) la tecnología conocida en este campo; (2) la descripción general que se ha ofrecido previamente sobre los conceptos de la invención que se desvela y se reivindica en el presente documento; y (3) la descripción detallada de la invención que se ofrece a continuación, las ventajas e innovaciones de los conceptos de la invención que se desvela y se reivindica en el presente documento resultarán muy evidentes para aquellas personas con unas habilidades y unos conocimientos habituales en este campo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

[0011]

La Figura 1 (Figure 1) es una imagen TEM (de microscopio electrónico de transmisión) del catalizador del Ejemplo 1, las nanopartículas de oro (un 2% en peso) en un soporte de dióxido de titanio, después de calcinarse a 400° C durante seis horas.

La Figura 2 es un patrón de difracción de rayos X del catalizador del Ejemplo 1, las nanopartículas de oro (un 2% en peso) en un soporte de dióxido de titanio, después de calcinarse a 400° C durante seis horas. Los picos o máximos marcados son del oro y el resto de picos son de la anatasa (TiO₂).

La Figura 3 es una imagen TEM del catalizador del Ejemplo 2, las nanopartículas de platino (un 1% en peso) en un soporte de dióxido de titanio, después de calcinarse a 400° C durante seis horas.

La Figura 4 es una imagen TEM del catalizador del Ejemplo 3, las nanopartículas de plata (un 4% en peso)

en un soporte de dióxido de titanio, después de calcinarse a 400° C durante seis horas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 5 **[0012]** Antes de explicar con detalle al menos una realización de la presente invención, cabe aclarar que la invención no se limita -en cuanto a su aplicación- a los detalles de fabricación, los experimentos, los datos ejemplares y/o la disposición de los componentes que se ofrecen en la siguiente descripción. El alcance de la invención queda definido y delimitado en las reivindicaciones anexas.
- 10 **[0013]** En la fabricación de catalizadores, normalmente el rendimiento catalítico se optimiza maximizando el área de superficie del componente catalítico que está disponible para la reacción, a la vez que se minimizan la cantidad y el coste del componente catalítico utilizado. Para una cantidad dada de catalizador de metal(es) precioso(s), las partículas de metal precioso con un tamaño menor proporcionan una mayor disponibilidad de área de superficie para la reacción catalítica. Preferiblemente, los componentes activos del metal precioso tienen -y conservan- unas partículas con un tamaño muy pequeño y estas están distribuidas o dispersadas uniformemente en la superficie del soporte. El uso de catalizadores de metales preciosos -con un tamaño de nanopartículas- que se adhieren a la superficie de un material de soporte y están distribuidos uniformemente por este ayuda a reducir la cantidad total de metal precioso requerido.
- 15 **[0014]** Los conceptos de la invención que se desvela y se reivindica en el presente documento proporcionan un proceso para obtener un catalizador que tiene nanopartículas de metal(es) noble(s) depositadas en un soporte. El proceso incluye proporcionar una dispersión acuosa de partículas de soporte. Después, se prepara un 'slurry' o lechada de pretratamiento mezclando la dispersión acuosa de partículas de soporte con un precursor de metal(es) noble(s) soluble en agua y un agente reductor. Después, el 'slurry' de pretratamiento se trata hidrotérmicamente en un sistema sellado sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 40° C y alrededor de 220° C con una presión autógena y durante el tiempo suficiente para que se depositen las nanopartículas de metal noble, en forma metálica y sobre la superficie de las partículas de soporte. Se selecciona la temperatura adecuada para obtener unas nanopartículas de metal noble que tienen un tamaño promedio de menos de alrededor de 50 nm.
- 20 **[0015]** El precursor de metal noble soluble en agua puede estar presente en una solución acuosa antes de mezclarse con la dispersión acuosa de partículas de soporte, o bien puede añadirse directamente a la dispersión acuosa de partículas de soporte. El agente reductor puede mezclarse con la solución acuosa del precursor de metal noble o con la mezcla combinada del precursor de metal noble y las partículas de soporte.
- 25 **[0016]** Es importante recalcar que el proceso incluye proporcionar un mecanismo de deposición de metal(es) altamente homogéneo. La precipitación se controla aumentando la temperatura y la presión en una premezcla acuosa de partículas de soporte y un precursor de metal noble soluble. La distribución homogénea de la presión y la temperatura por todo el sistema reactivo garantiza una gran homogeneidad en cuanto al tamaño, la dispersión y la adhesión de las partículas metálicas. Esto supone una diferencia considerable respecto a la técnica anterior en este campo, que se basa en un mecanismo de precipitación química (coprecipitación y deposición-precipitación) o en un mecanismo de evaporación del solvente/agua (impregnación).
- 30 **[0017]** También es importante señalar que el metal noble se deposita en las partículas de soporte en una forma metálica y reducida que difiere de la mayoría de los procedimientos de la técnica anterior en este campo, los cuales depositan un hidróxido/óxido o una sal de metal(es) precioso(s). Los precipitados de hidróxido/óxido o sal de metal(es) precioso(s) de la técnica anterior en este campo requieren un tratamiento secundario para convertirlos a su forma metálica y, normalmente, estos tratamientos secundarios también reducen el grado o nivel de dispersión de las partículas de metal precioso. Hemos descubierto que la combinación de humedecer las partículas de soporte -a fin de obtener un 'slurry' acuoso antes de exponer las partículas de soporte al metal noble- y utilizar un agente reductor con un tratamiento hidrotérmico -a fin de depositar el metal noble en su forma metálica sobre la superficie de las partículas de soporte- tiene un efecto sinérgico y proporciona unas partículas de metal noble con un tamaño, una distribución y una adhesión controlables sobre la superficie de las partículas de soporte.
- 35 Definiciones
- [0018]** Todos los términos del presente documento se usan con su significado habitual a menos que se especifique lo contrario.
- 40 **[0019]** Se pretende que los términos 'soporte del catalizador', 'partículas de soporte' o 'material de soporte' tengan su significado estándar en este campo y hacen referencia a las partículas en cuya superficie se deposita un componente catalítico de metal u óxido metálico.
- 45 **[0020]** Los términos 'catalizador de metal activo' o 'componente activo' hacen referencia al componente catalítico de metal(es) precioso(s) que se deposita en la superficie del material de soporte.
- 50 **[0020]** Los términos 'catalizador de metal activo' o 'componente activo' hacen referencia al componente catalítico de metal(es) precioso(s) que se deposita en la superficie del material de soporte.
- 55

[0021] Los términos 'catalizador' y 'composición catalítica' se usan con su significado estándar en este campo y hacen referencia a la combinación de los componentes catalizadores soportados y las partículas de soporte catalizadoras.

5 [0022] A menos que se especifique lo contrario, en el presente documento, todas las referencias a un porcentaje (%) se refieren al porcentaje en peso. El término 'carga' o 'cantidad' se refiere a la carga o cantidad de un componente particular en la composición catalítica total. Por ejemplo, la carga de oro en un catalizador es el ratio o proporción del peso del oro respecto al peso total del catalizador, incluyendo el material de soporte, de manera que, normalmente, el ratio o proporción se ofrece como un porcentaje (%).

10 [0023] El término 'hidrotérmico' hace referencia a las condiciones de tratamiento en un sistema sellado que contiene agua como medio de reacción y con unas temperaturas y unas presiones que son más altas que el entorno o ambiente y, normalmente, significativamente más altas que el entorno o ambiente.

15 [0024] El término 'presión autógena' hace referencia a la presión autogenerada de un líquido a una temperatura determinada.

[0025] Normalmente, los catalizadores soportados de particulados comerciales utilizan un material de soporte con una base de dióxido de titanio. El dióxido de titanio es el soporte de óxido metálico preferido, si bien pueden usarse como soporte otros óxidos metálicos, de manera que los ejemplos incluyen -de forma no limitativa- los siguientes: 20 alúmina, sílice, alúmina-sílice, zirconia (o dióxido de zirconio), óxido de magnesio, óxido de hafnio, óxido de lantano y similares. Estos materiales de soporte y sus métodos de uso y fabricación son muy conocidos para aquellas personas versadas en este campo.

25 [0026] Cuando se usa como soporte el dióxido de titanio (TiO₂) particulado, no existe ninguna limitación respecto al tipo de TiO₂ utilizado. El dióxido de titanio puede incluir dióxido de titanio de anatasa y/o dióxido de titanio de rutilo. No obstante, a menudo se considera que los productos de anatasa son preferibles a los productos de rutilo, ya que su rendimiento es mejor en muchas aplicaciones catalíticas. Los soportes de TiO₂ particulado con partículas primarias de tamaño pequeño y áreas de superficie específica alta también son preferibles para un buen rendimiento 30 catalítico. Las partículas de soporte de TiO₂ adecuadas están disponibles comercialmente de la mano de Millennium Inorganic Chemicals, por ejemplo como Tiona® G1, Tiona® G5, y DT-51D™, que se fabrican usando un proceso de sulfato. P25™ es otro producto de soporte adecuado. P25™ es un TiO₂ particulado que se obtiene mediante una reacción en fase gaseosa y está disponible comercialmente de la mano de Evonik.

35 [0027] Las partículas de soporte se dispersan en agua antes de introducir el metal precioso. Si es necesario aumentar o mejorar la dispersión de las partículas de soporte, puede añadirse cualquier agente dispersante adecuado. Por ejemplo, un dispersante muy eficaz para las partículas de soporte de TiO₂ es un dispersante de copolímero de acrilato que está disponible comercialmente como Tamol 1124™ y es producido por Rohm and Haas. También pueden usarse cualesquiera ácidos comunes como el ácido nítrico o el ácido oxálico, y bases como una 40 solución de amoníaco o una solución de hidróxido de sodio, a fin de ajustar el pH de la dispersión acuosa si así se desea.

[0028] El 'slurry' de pretratamiento se prepara mezclando la dispersión acuosa de partículas de soporte con un precursor de metal noble soluble en agua y un agente reductor, tal y como se ha explicado previamente. Los equipos 45 y procedimientos de mezclado resultan muy conocidos para las personas versadas en esta materia.

[0029] Los metales nobles y los precursores de metales nobles que se usan realmente dependen de la aplicación catalítica. Los ejemplos -no limitativos- de metales nobles adecuados que se depositan en un soporte utilizando los conceptos de la invención que se desvela y reivindica en el presente documento incluyen el oro, el paladio, el platino 50 y la plata. También pueden añadirse otros productos químicos al 'slurry' de pretratamiento. Por ejemplo, pueden usarse numerosos ácidos grasos -tanto saturados como insaturados- como agentes para controlar el tamaño de las partículas metálicas. Los agentes adecuados para controlar el tamaño de las partículas incluyen -pero no se limitan a- el ácido esteárico y el ácido oleico. El pH también puede ajustarse o regularse tal y como se ha explicado en relación con la dispersión de las partículas de soporte.

55 [0030] Normalmente, la temperatura y el tiempo de duración del tratamiento hidrotérmico para la deposición de metales nobles son de entre alrededor de 50° C y alrededor de 220° C y de entre 2 horas y alrededor de 24 horas, dependiendo del metal noble en particular, la composición química general de la solución y el tamaño deseado de las partículas de metal noble. Controlando la temperatura del tratamiento hidrotérmico y, en menor medida, el tiempo 60 o duración del tratamiento hidrotérmico, se controla el tamaño de las nanopartículas del metal noble resultante y se obtiene una excelente adherencia de las nanopartículas de metal noble a las partículas de soporte. Además, el tratamiento hidrotérmico garantiza la desaglomeración de las partículas de soporte y un alto grado de cristalinidad en las nanopartículas de metal noble depositadas.

65 [0031] El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en un(os) recipiente(s) cerrado(s) con presiones autógenas. El proceso de tratamiento puede ser continuo o por lotes o tandas, de manera que el 'slurry' de pretratamiento se

calienta y se mezcla utilizando equipos y procedimientos que son muy conocidos para aquellas personas versadas en este campo. En una realización, se controla la temperatura para obtener nanopartículas metálicas que tienen un diámetro de partícula promedio de entre alrededor de 1 nanómetro (nm) y alrededor de 100 nm. En otra realización, se controla la temperatura para obtener nanopartículas de metales nobles que tienen un diámetro de partícula promedio de entre alrededor de 1 nm y alrededor de 10 nm.

[0032] Los precursores de metales nobles solubles pueden variar mucho. Los ejemplos de precursores metálicos de oro adecuados incluyen -pero no se limitan a- el tetracloroaurato de sodio, el tetrabromoaurato de potasio, el tetranitratoaurato de hidrógeno, el aurotiomalato de sodio y combinaciones de estos compuestos. En una realización, el precursor de metal noble es tetracloroaurato de sodio, tetrabromoaurato de potasio o tetranitratoaurato de hidrógeno. Los agentes reductores adecuados para los precursores de oro también pueden ser muy variados, y pueden incluir el etanol, el isopropanol, el butanodiol y un gran número de monoalcoholes y dialcoholes superiores. Puesto que el oro se reduce de una forma -relativamente- fácil, los agentes reductores preferidos incluyen el etanol, el isopropanol, el butanodiol y similares. Normalmente, la temperatura del tratamiento hidrotérmico para la deposición de nanopartículas metálicas de oro es de entre alrededor de 50° C y alrededor de 130° C, y puede ser de entre alrededor de 60° C y alrededor de 80° C.

[0033] Los precursores metálicos de platino adecuados incluyen -pero no se limitan a- ácido hexacloroplatínico, tetracloroplatinato de sodio, sulfato de platino y combinaciones de estos compuestos. Los agentes reductores adecuados para los precursores de platino también pueden ser muy variados, y pueden incluir el etanol, el isopropanol, el butanodiol y otros alcoholes y dialcoholes superiores. Como en el caso del oro, puesto que el platino se reduce de una forma -relativamente- fácil, los agentes reductores preferidos incluyen el etanol, el isopropanol y similares. Normalmente, la temperatura del tratamiento hidrotérmico para la deposición de nanopartículas metálicas de platino es de entre alrededor de 50° C y alrededor de 150° C, y puede ser de entre alrededor de 80° C y alrededor de 120° C.

[0034] Los precursores metálicos de paladio adecuados incluyen -pero no se limitan a- el cloruro de paladio, el tetracloropaladato de sodio, el sulfato de paladio y combinaciones de estos compuestos. Los agentes reductores adecuados para los precursores de paladio también pueden ser muy variados, y pueden incluir el etanol, el isopropanol, el tetrahidridoborato de sodio, el hipofosfito de sodio y similares. Puesto que es más difícil reducir el paladio, los agentes reductores preferidos incluyen el tetrahidridoborato de sodio y el hipofosfito de sodio. Normalmente, la temperatura del tratamiento hidrotérmico para la deposición de nanopartículas metálicas de paladio es de entre alrededor de 50° C y alrededor de 180° C, y puede ser de entre alrededor de 80° C y alrededor de 120° C.

[0035] Puede usarse cualquier compuesto soluble que contenga plata, y los precursores metálicos de plata adecuados incluyen -pero no se limitan a- el nitrato de plata, el perclorato de plata, el sulfato de plata, el cianuro de potasio de plata y las combinaciones de estos compuestos. En algunas realizaciones, se prefieren el nitrato de plata, el perclorato de plata y el sulfato de plata debido a su precio y su mayor disponibilidad. Los agentes reductores adecuados para los precursores de plata también son muy variados, y pueden incluir el etanol, el isopropanol, el tetrahidridoborato de sodio y los alcoholes superiores. Puesto que la plata se reduce fácilmente, los agentes reductores preferidos incluyen el etanol, el isopropanol y similares. Normalmente, la temperatura del tratamiento hidrotérmico para la deposición de nanopartículas metálicas de plata es de entre alrededor de 50° C y alrededor de 200° C, y puede ser de entre alrededor de 90° C y alrededor de 130° C.

[0036] Con el propósito de ilustrar con más detalle los conceptos de la invención que se desvela y reivindica en el presente documento, se ofrecen los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que estos ejemplos son meramente ilustrativos y no debe inferirse que limitan en modo alguno el alcance de la invención, que queda definido y delimitado en las reivindicaciones anexas.

Ejemplo 1

[0037] Se preparó un catalizador de oro -con un 2% en peso- en un soporte de TiO₂ mediante el siguiente procedimiento. Un 'slurry' de Tiona® G1, un producto de TiO₂ ultrafino obtenido mediante el -así llamado- 'proceso de sulfato' de la mano de Millennium Inorganic Chemicals, se neutralizó hasta un pH 9 con una solución de amoníaco y se lavó meticulosamente para eliminar los iones de sulfato presentes en el 'slurry'. Después, una muestra de Tiona® G1 lavada que contenía 24 g de TiO₂ se volvió a mezclar en un 'slurry' con 216 g de agua desionizada para obtener un 'slurry' con un 10% de TiO₂. De forma separada, se disolvieron 0,97 g de NaAuCl₄·2H₂O (0,48 g de oro, Alfa Aesar) en 40 g de agua desionizada, y se añadieron, en este orden, 20 g de etanol (Fisher, grado reactivo) y 7 g de ácido esteárico (99%, Alfa Aesar). La solución de oro se mezcló o removió durante alrededor de 15 minutos y se añadió al 'slurry' de TiO₂ preparado anteriormente. La mezcla de Au/TiO₂ se removió durante otros 15 minutos antes de trasvasarla a tres reactores de bomba de acero inoxidable cubiertos con tapas y cubiertas de teflón (125 ml, Parr Instruments). Los reactores de bomba se colocaron en un horno giratorio -u horno con rodillos- y la reacción de deposición se llevó a cabo con una temperatura -en el horno- de 60° C durante 12 horas y a una velocidad de giro o enrollado de 25 rpm. Tras el tratamiento hidrotérmico, la muestra de Au/TiO₂ se separó mediante filtrado, se lavó con agua desionizada y se secó a 110° C durante la noche. Una parte o porción de

la muestra seca se calcinó a 400° C durante 6 horas. Las mediciones de TEM -o mediciones de MET- revelaron que se habían depositado nanopartículas de oro más pequeñas que 10 nm en la superficie de las partículas de TiO₂. La imagen de TEM se muestra en la Figura 1. Las mediciones por difracción de rayos X (o XRD, por sus siglas en inglés) también confirmaron la formación de nanopartículas de oro en el soporte de TiO₂ (Figura 2).

Ejemplo 2

[0038] Se preparó un catalizador de platino -con un 1% en peso- en un soporte de TiO₂ siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo que se usaron 0,57 g de Na₂PtCl₄·xH₂O (0,24g de platino, Alfa Aesor) para la deposición del platino. La deposición de platino se llevó a cabo hidrotérmicamente a 80° C durante 18 horas. Una imagen de TEM (Figura 2) de una muestra de Pt/TiO₂ calcinada a 400° C durante 6 horas demostró que las partículas de Pt que tenían un tamaño promedio menor que 5 nm se depositaban en la superficie de TiO₂.

Ejemplo 3

[0039] Se preparó un catalizador de plata -con un 4% en peso- en un soporte de TiO₂ siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo que se usaron 1,5 g de AgNO₃ (0,96 g de Ag, Alfa Aesor) para la deposición de la plata. La reacción de deposición se llevó a cabo en condiciones hidrotérmicas a 90° C durante 18 horas. Las mediciones de TEM de una muestra de Ag/TiO₂ calcinada a 400° C indicaron que las partículas de plata que tenían un tamaño promedio menor que 5 nm se depositaban en la superficie de TiO₂.

Referencias citadas

[0040]

1. Rodriguez, H., et al., "Activation of Gold on Titania: Adsorption and Reaction of SO₂ on Au/TiO₂", J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (18), 5242-5250.
2. Haruta, M., et al., "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far below 0°C", Chem. Lett., 1987, 405.
3. Haruta, M., et al., "Low Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄", J. Catal. 1993, 144(1), 175.
4. Bond, G.C. y Thompson, D.T., "Catalysis by Gold", Catal. Rev.-Sci. Eng., 41(3&4), 319-388 (1999).
5. Haruta, M., "Gold as Novel Catalysts in the 21st Century: Preparation, Working Mechanisms and Application", Gold Bull., Vol. 37, N° 1 (2004).
6. Hutchings, G.J. y Haruta, M., "A Golden Age of Catalysis: A Perspective", Appl. Cat. A, 291, 2-5 (2005).
7. K. Shimizu, et al., "Applied Catalysis B : Environmental 25", (2000), 239-247.
8. F. C. Meunier, et al., "Applied Catalysis B : Environmental 30", (2001), 163-172.
9. L.E. Lindfors, et al., "Topics in Catalysis", 28 (2004), 185-189.
10. R. Burch, et al., "Topics in Catalysis", 30/31, (2004), 19-25.
11. F. Klingstedt, et al., "Topics in Catalysis", 30/31, (2004), 27-30.
12. K. Arve, et al., "Topics in Catalysis", 30/31, (2004), 91-95.
13. K. Eranen, et al., "Journal of Catalysis", 227, (2004), 328-343.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para obtener un catalizador que tiene nanopartículas de metal(es) noble(s) depositadas en un soporte, de manera que el proceso incluye los siguientes pasos.
- (a) proporcionar una dispersión acuosa de partículas de soporte;
- (b) preparar un 'slurry' o lechada de pretratamiento mezclando la dispersión acuosa de partículas de soporte con un precursor de metal(es) noble(s) soluble en agua y un agente reductor; y
- 10 (c) tratar hidrotérmicamente el 'slurry' de pretratamiento en un sistema sellado sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 40° C y alrededor de 220° C con una presión autógena y durante el tiempo suficiente para que se depositen las nanopartículas de metal noble, en forma metálica y sobre la superficie de las partículas de soporte; de manera que las nanopartículas de metal noble tienen un tamaño de partícula promedio de menos de alrededor de 50 nm.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, de manera que las partículas de soporte comprenden un óxido metálico particulado y, opcionalmente, de manera que el óxido metálico particulado es dióxido de titanio particulado y, opcionalmente, de manera que el dióxido de titanio está principalmente en forma de anatasa.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) se selecciona de un grupo que incluye precursores metálicos de oro, paladio, platino y plata.
4. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) comprende un precursor de oro metálico, y de manera que el tamaño de partícula de las nanopartículas de oro metálicas resultantes se controla, en parte, sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 50° C y alrededor de 130° C en el paso de tratamiento hidrotérmico.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 4, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) se selecciona de un grupo que incluye el tetracloroaurato de sodio, el tetrabromoaurato de potasio, el tetranitroaurato de hidrógeno y las combinaciones de estos compuestos; o
- 30 de manera que el agente reductor se selecciona de un grupo que incluye el etanol, el isopropanol, el butanodiol y las combinaciones de estos compuestos.
6. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) comprende un precursor de platino metálico, y de manera que el tamaño de partícula de las nanopartículas de platino metálicas resultantes se controla, en parte, sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 50° C y alrededor de 150° C en el paso de tratamiento hidrotérmico.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 6, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) se selecciona de un grupo que incluye el ácido hexacloroplatínico, el tetracloroplatinato de sodio, el sulfato de platino y las combinaciones de estos compuestos; o
- 40 de manera que el agente reductor se selecciona de un grupo que incluye el etanol, el isopropanol, el butanodiol y las combinaciones de estos compuestos.
8. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) comprende un precursor de paladio metálico, y de manera que el tamaño de partícula de las nanopartículas de paladio metálicas resultantes se controla, en parte, sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 50° C y alrededor de 180° C en el paso de tratamiento hidrotérmico.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 8, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) se selecciona de un grupo que incluye el cloruro de paladio, el tetracloropaladato de sodio, el sulfato de paladio y las combinaciones de estos compuestos; o
- 50 de manera que el agente reductor se selecciona de un grupo que incluye el tetrahidridoborato de sodio, el hipofosfito de sodio y las combinaciones de estos compuestos.
- 55 10. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) comprende un precursor de plata metálico, y de manera que el tamaño de partícula de las nanopartículas de plata metálicas resultantes se controla, en parte, sometiendo el 'slurry' de pretratamiento a una temperatura de entre alrededor de 50° C y alrededor de 200° C en el paso de tratamiento hidrotérmico.
- 60 11. El proceso de la reivindicación 10, de manera que el precursor de metal(es) noble(s) se selecciona de un grupo que incluye nitrato de plata, el perclorato de plata, el sulfato de plata y las combinaciones de estos compuestos; o
- de manera que el agente reductor se selecciona de un grupo que incluye el etanol, el isopropanol y las combinaciones de estos compuestos.
- 65 12. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el 'slurry' de pretratamiento también comprende un agente para controlar el tamaño de las partículas que se selecciona de un grupo que incluye el ácido esteárico, el ácido oleico, el

ácido linoleico y las combinaciones de estos compuestos.

13. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el 'slurry' de pretratamiento también comprende un dispersante.

5 **14.** El proceso de la reivindicación 1, que también comprende los siguientes pasos:

(d) filtrar el 'slurry' tratado hidrotérmicamente; y

(e) calcinar las partículas de soporte filtradas que tengan depositadas en ellas las nanopartículas de metal(es) noble(s) metálicas.

10

15. El proceso de la reivindicación 1, de manera que el metal noble depositado en el soporte se selecciona de un grupo que incluye oro, paladio, platino y plata.

FIGURA 1.-Imagen de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de una muestra de Au/TiO₂ calcinada a 400° C durante 6 horas

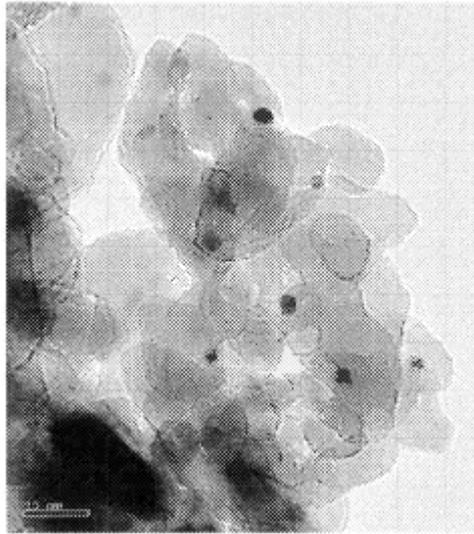


FIGURA 2. Patrón de difracción de rayos X (o XRD, por sus siglas en inglés) de una muestra de Au/TiO₂ calcinada a 400° C durante 6 horas

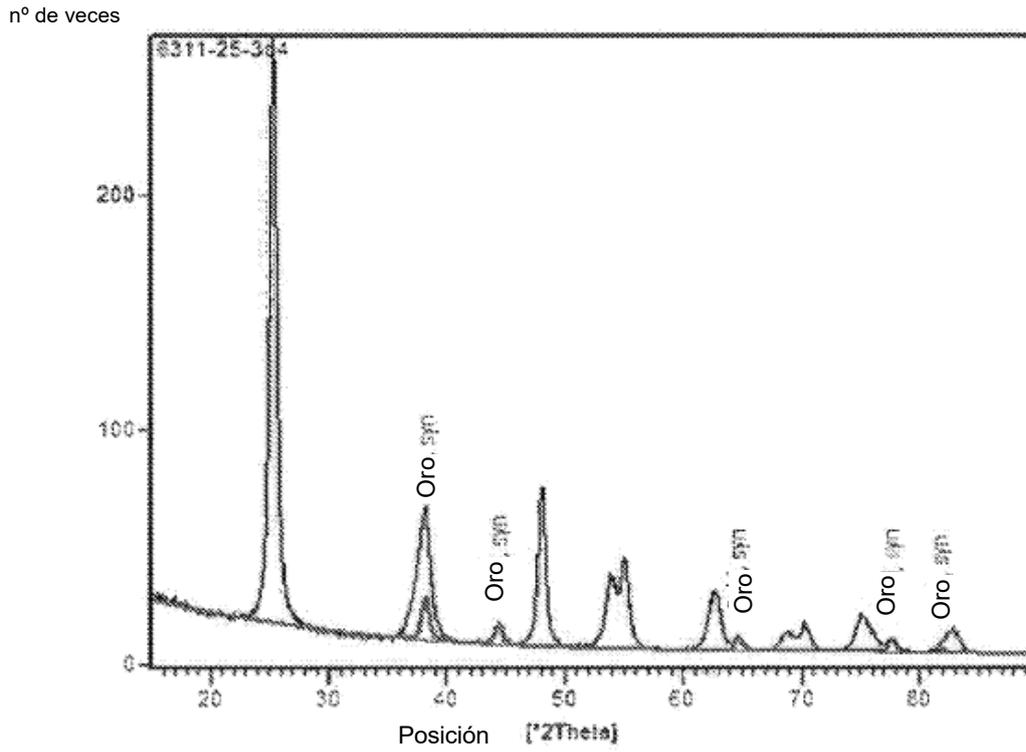


FIGURA 3. Imagen de TEM de una muestra de Pt/TiO₂ calcinada a 400° C durante 6 horas

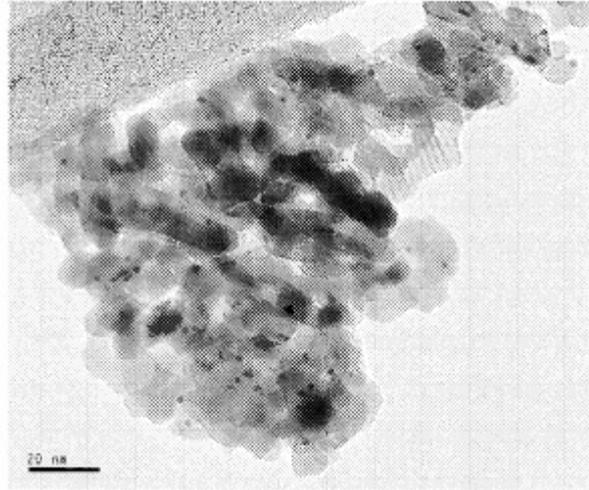


FIGURA 4. Imagen de TEM de una muestra de Pt/TiO₂ calcinada a 400° C durante 6 horas

