(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 528 060**

(21) Número de solicitud: 201300756

(51) Int. CI.:

B01J 23/10 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
C01G 56/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

03.08.2013

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

03.02.2015

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
C/ Ancha, 16
11001 Cádiz ES

(72) Inventor/es:

YESTE SIGÜENZA, María Del Pilar;
SÁNCHEZ GIL, Juan José;
TINOCO RIVAS, Miguel;
CALVINO GÁMEZ, José Juan;
MUÑOZ FUENTES FUENTES, Miguel Ángel;
PÉREZ OMIL, José Antonio y
CAUQUI LÓPEZ , Miguel Ángel

(54) Título: **Catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio o bien de óxido de cerio combinado con otro óxido metálico depositados sobre soportes conteniendo óxido de magnesio**

(57) Resumen:

Catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio o bien de óxido de cerio combinado con otro óxido metálico depositados sobre soportes conteniendo óxido de magnesio.

Estos catalizadores son más eficientes, en termino de actividad por átomo de cerio, y más estables en la respuesta redox frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo. La invención se enmarca dentro de procesos catalíticos en los que es importante que el catalizador tenga una buena capacidad de almacenamiento de oxígeno, tales como la depuración de los gases de escape en motores de combustión, la eliminación de hollín en los motores diesel o la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales. Además, estos materiales son idóneos como soportes de metales para catalizar una gran cantidad de reacciones, como por ejemplo, las reacciones de reformado seco (o con vapor de agua) de hidrocarburos para producir hidrógeno.

ES 2 528 060 A1

DESCRIPCIÓN

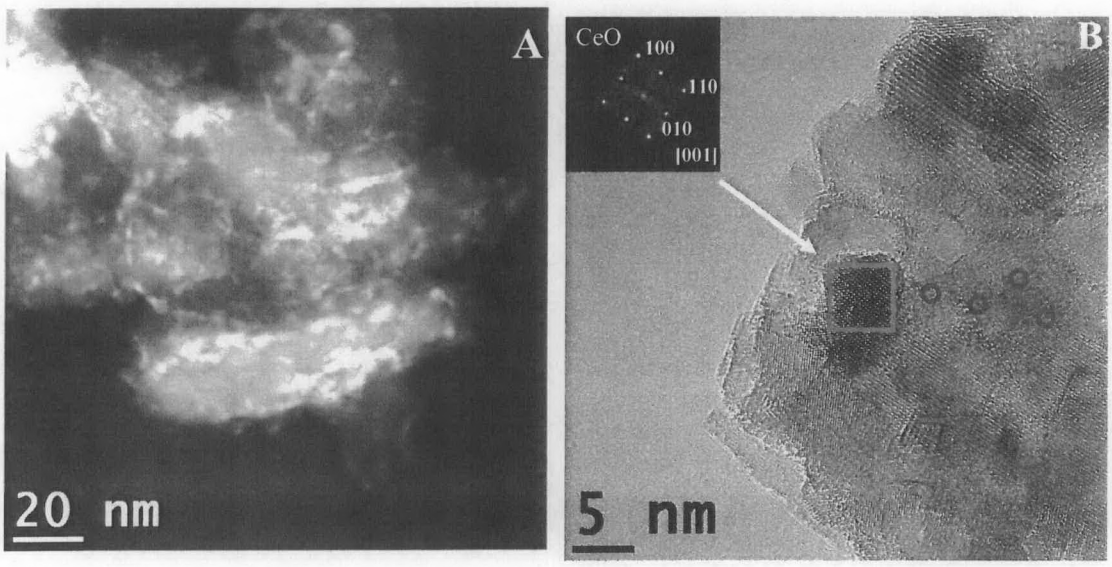


Figura 11

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201300756

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 03.08.2013

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
X	M. P. YESTE et al., "Rational design of nanostructured, noble metal free, ceria-zirconia catalysts with outstanding low temperature oxygen storage capacity", J. Mater. Chem., 2013 [disponible en línea 12-02-2013], vol. 1, páginas 4836-4844	1-4,8,9,11-14, 19-23
X	M. LOPEZ-HARO et al., "Advanced electron microscopy investigation of ceria-zirconia-based catalysts" ChemCatChem, 2011, vol. 3, nº 6, páginas 1015-1027	1-4,8,9,11-14, 19-23
X	M. YANG et al., " CH_4-CO_2 reforming to syngas over Pt-CeO2-ZrO2/MgO catalysts: Modification of support using ion exchange resin method", J. Nat. Gas Chem., 2012, vol. 21, páginas 76-82	1-10,1417,19, 20,26
X	J. S. YOO et al., "Advanced de-SO_x catalyst: Mixed solid solution spinels with cerium oxide", Appl. Catal. B: Environmental, 1992, vol. 1, nº 3, páginas169-189	1-7,14-18,20,25
X	US 4367162 A (Y. FUJITANI ET AL.) 04-01-1983, columna 1, líneas 48-68, columna 2, líneas 1-9,23-48, columna 3, líneas 3-8,27-38,50-51, columna 4, líneas 10-23, ejemplo 1, reivindicaciones 1,10-12	1-7,24

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
21.11.2013	E. Davila Muro	1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/10 (2006.01)
B01J21/10 (2006.01)
C01G56/00 (2006.01)
B01J21/06 (2006.01)
B01D53/94 (2006.01)

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

B01J, C01G, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.11.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-26	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-26	**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	M. P. YESTE et al., J. Mater. Chem., 2013,vol. 1, pgs. 4836-4844	
D02	M. LOPEZ-HARO et al., ChemCatChem, 2011, vol. 3, nº 6, pgs. 1015-1027	
D03	M. YANG et al., J. Nat. Gas Chem.,2012, vol. 21, pgs. 76-82	
D04	J. S. YOO et al., Appl. Catal. B: Environmental, 1992, vol. 1, nº 3, pgs.169-189	
D05	US 4367162 A (Y. FUJITANI et al.)	04.01.1983

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a unos catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio, solo o combinado con otros óxidos metálicos, donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre un soporte. La invención también se refiere al procedimiento de obtención de dichos catalizadores y a su uso en procesos de depuración de gases de escape en motores de combustión, eliminación de hollín en motores diesel y oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales, en procesos redox de eliminación de óxidos de azufre en corrientes gaseosas o condensación oxidativa de hidrocarburos, y finalmente como soportes de una fase activa en reacciones de reformado de hidrocarburos para producir hidrógeno o gas de síntesis.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga unos catalizadores nanoestructurados de óxidos mixtos de CeO_2/ZrO_2 y CeO_2/ZrO_2-Y que presentan una capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) mejorada con un contenido reducido de óxido de cerio (por debajo del 20%) y en ausencia de metales nobles en su formulación. Los catalizadores se obtienen mediante deposición por el método de impregnación a humedad incipiente de CeO_2 (13-15%) sobre un soporte de nanocristales de ZrO_2 y ZrO_2 combinado con Y (15%), seguido de secado y calcinación en corriente de aire a 500ºC durante 1 hora. A continuación se aplica un tratamiento combinado químico-térmico de reducción en atmósfera de hidrógeno a 950ºC durante 2 horas seguido de oxidación en corriente de oxígeno a 500ºC durante 1 hora (ver página 4837, Parte Experimental y Figura 2). Se consiguen catalizadores en los que la fase activa CeO_2 se encuentra altamente dispersa sobre el soporte nanoestructurado de ZrO_2 y ZrO_2 dopado con Y.

El documento D02 es muy similar al anterior y divulga también catalizadores de CeO_2/ZrO_2 y CeO_2/ZrO_2-Tb obtenidos por el mismo método que se divulga en D01.

Las características de las reivindicaciones 1-4,8,9,11-14,19-23 ya son conocidas a partir de lo que divulgan los documentos D01 y D02. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se considera nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

La diferencia entre D01 y D02 con el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones dependientes 5-7,10,15-18 radica en que en estos documentos se divulgan catalizadores en los que el óxido de cerio está soportado sobre óxido de circonio, pero el soporte no presenta Mg en su composición como en los catalizadores de la invención. Tampoco en D01 y D02 se menciona específicamente aplicaciones o procesos en los que se utilicen como catalizadores.

El documento D03 divulga unos catalizadores nanoestructurados de Pt-CeO_2-ZrO_2 sobre un soporte de MgO con un contenido de 0,8% de Pt, 3,0% de CeO_2 y 3,0% de ZrO_2, preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente seguido de secado a 120ºC y calcinación a 800ºC durante 6 horas. Previo a su utilización como catalizadores se someten a reducción en corriente de hidrógeno a 800ºC durante 1 hora (ver página 77). En D03 se menciona que se utilizan en procesos de reformado de mezclas CH_4-CO_2 para la obtención de gas de síntesis.

El documento D04 divulga un catalizador de CeO_2 impregnado en un soporte mixto de MgO y espinela $MgAl_{2-x}M_xO_4$ (siendo M=Fe,V,Cr), que se utiliza para la eliminación de compuestos SO_x y NO_x en gases de emisión de procesos FCC. El catalizador V/Ce/MgO-$MgAl_2O_4$ con un 10% de CeO_2 y 1,65% de V se prepara mediante incorporación de un metal de transición en el soporte sólido de espinela por coprecipitación seguido de impregnación a humedad incipiente del precursor de óxido de cerio $Ce(NO_3)_3$, seguido de secado a 132ºC y calcinación y reducción con hidrógeno a 732ºC (ver página 173).

El documento D05 divulga un catalizador para la reducción de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos procedentes de gases de escape de motores de combustión interna. El catalizador comprende CeO_2 y un metal seleccionado entre Pt, Pd o mezclas de los mismos, sobre un soporte de material refractario (cordierita, mullita, carburo de silicio, α-alúmina) que cuenta con una capa porosa de ZrO_2 combinado con alúmina, espinela MgO-$MgAl_2O_4$ y CeO_2 (ver columna 1, línea 67-columna 2, línea 10, columna 2, líneas 23-65, columna 3, líneas 3-8,27-38, ejemplo 1).

En consecuencia, a la vista de lo divulgado en los documentos D03-D05 las características de la invención recogidas en las reivindicaciones 1,5-7,10,14-18,24-26 se considera que no implican novedad ni actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.