

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 379 144**

②1 Número de solicitud: 201001234

⑤1 Int. Cl.:  
**B01J 21/06** (2006.01)  
**B01J 23/78** (2006.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **27.09.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**23.04.2012**

⑦1 Solicitante/s: **Universidad de Alicante  
Carretera San Vicente del Raspeig, s/n  
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

⑦2 Inventor/es: **Bueno López, Agustín;  
Illán Gómez, María José y  
López Suárez, Franz Edwin**

⑦4 Agente/Representante:  
**No consta**

⑤4 Título: **Perovskitas dopadas con cobre para el almacenamiento y reducción de NOx.**

⑤7 Resumen:

Perovskitas dopadas con cobre para el almacenamiento y reducción de NOx.

La presente invención se refiere a un nuevo catalizador libre de metales nobles, activo y estable, para el almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno (NOx) y su método de preparación. El catalizador, consistente en un óxido mixto dopado con cobre y con estructura perovskita, puede formar parte del sistema de post-tratamiento para purificar corrientes de gases ricas en oxígeno, como son los gases de escape de vehículos con motor de tipo diésel.

## DESCRIPCIÓN

Perovskitas dopadas con cobre para el almacenamiento y reducción de NOx.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo catalizador libre de metales nobles, activo y estable, para el almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno (NOx) y su método de preparación. El catalizador, consistente en un óxido mixto dopado con cobre y con estructura perovskita, puede formar parte del sistema de post-tratamiento para purificar corrientes de gases ricas en oxígeno, como son los gases de escape de vehículos con motor de tipo diésel.

**Antecedentes de la invención**

Los motores diésel tienen diversas ventajas respecto a los de gasolina como, por ejemplo, su mayor durabilidad, su menor mantenimiento y el mejor aprovechamiento del combustible, lo que repercute en una menor emisión de gases de efecto invernadero. El funcionamiento de un motor diésel es diferente al de gasolina y, como consecuencia, los requisitos del sistema de post-combustión a utilizar para purificar los gases de escape son también diferentes. El modo de operación de los motores diésel, por un lado, origina la formación de mayores cantidades de carbonilla y, por otro, dificulta la reducción de los óxidos de nitrógeno (NOx) en una atmósfera netamente oxidante, impidiendo la utilización de los catalizadores de tres vías utilizado como sistema de post-combustión en los motores de gasolina.

Para cumplir con los estándares de emisión de NOx en condiciones de exceso de oxígeno se han propuesto diversos procesos entre los que destacan las trampas de almacenamiento y reducción de NOx (sistemas denominados NSRC) como se describe en la solicitud de patente US 2009/0241522. Las trampas de almacenamiento y reducción de NOx funcionan bajo condiciones periódicas de operación. En una primera etapa, que ocurre durante el período de conducción habitual (condiciones ricas en oxígeno en el escape), los óxidos de nitrógeno son retenidos en el catalizador en forma de nitratos. Cuando el material adsorbente está saturado, los NOx almacenados son desorbidos y reducidos cambiando periódicamente la composición de los gases de escape a una atmósfera netamente reductora durante un período corto de tiempo [Twigg MV. Appl. Catal. B 70 (2007) 2], Esto se consigue adicionando al escape un gas reductor, como por ejemplo monóxido de carbono, amoníaco, hidrocarburos, hidrógeno o un compuesto precursor de estos gases.

Los componentes utilizados en la formulación de los catalizadores tipo NSRC incluyen un óxido básico, típicamente un óxido de un metal alcalinos térreos, (Ba, Sr, Ca o Mg) o alcalino (Cs, Rb, K, Na y Li) y un metal noble. Ambos componentes son dispersados en un material portador de elevada superficie específica. Estos soportes pueden ser óxidos como, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO u óxidos mixtos como MgO-CeO<sub>2</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una de las formulaciones más usadas como catalizador en sistemas NSRC es la compuesta por el sistema Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Roy S *et al.* Chem. Rev. 109 (2009) 4054], Aunque esta formulación es una de las más eficientes tiene ciertos problemas, como son la baja estabilidad térmica a temperatura elevada y la formación de carbonato de bario a temperaturas superiores a los 450°C en presencia de CO<sub>2</sub>, el cual, al ser más estable que el nitrato de bario, disminuye la capacidad de adsorción de NOx del sistema catalítico. Además, el óxido de bario tiende a sinterizarse y a formar compuestos con los materiales que conforman el soporte, lo que provoca una pérdida de capacidad de almacenamiento de NOx. Por otro lado, la utilización de un metal noble como el platino encarece notablemente la aplicación de la tecnología NSRC, por lo que es deseable desarrollar nuevos materiales capaces de ser empleados como sistemas NSRC que no contengan metales nobles.

La utilización de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita como catalizadores NSRC han sido escasamente presentados en la literatura.

La solicitud de patente WO90/08589 se refiere al uso de un catalizador tipo perovskita para la conversión de NO a N<sub>2</sub> útil únicamente en los motores de gasolina.

La patente EP 0923990 se refiere a un catalizador tipo perovskita que comprende Cobalto y Lantano

Sólo se han realizado algunos estudios sobre las perovskitas como catalizadores NSRC, como por ejemplo uno en el que se emplea la perovskita de composición (La<sub>0,7</sub>Ba<sub>0,3</sub>)(Fe<sub>0,776</sub>Nb<sub>0,194</sub>Pd<sub>0,03</sub>)O<sub>3</sub> [Ueda *et al.* Catal. Commun. 11 (2009) 34]. Recientemente también se ha publicado que un catalizador de Pd soportado en la perovskita La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> podría ser un sustituto del Pt como catalizador de oxidación, aunque no se indica la capacidad de retener NOx [C. Hwan Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, Science 327 (2010) 1624]. En ambos casos, los materiales propuestos siguen incorporando un metal noble (Pd) en su formulación, y no se ha publicado información que haga alusión al empleo de perovskitas que contengan cobre para la aplicación en catalizadores tipo NSRC.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos materiales que no contengan metales nobles y que sean activos, eficaces y estables para la eliminación de NOx en las corrientes de escape de motores diésel mediante la tecnología NSRC, con el objeto de cumplir con una legislación que es cada vez más estricta.

**Explicación de la invención**

Así pues, la presente invención se refiere al uso de un sistema catalítico que comprende un óxido mixto con estructura tipo perovskita de fórmula general (I):



donde:

A es un metal alcalinotérreo,

B es un metal de transición tetravalente parcialmente sustituido por Cu,

en un sistema NSRC para la reducción de los óxidos de nitrógeno presente en corrientes de gases ricas en oxígeno.

En un aspecto más en particular de la presente invención, A es Sr y B es Ti parcialmente sustituido por Cu.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, el Ti se sustituye parcialmente por Cu en una relación molar entre el Ti:Cu comprendida entre 0,9:0,1 y 0,7:0,3.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, el catalizador presenta la fórmula:



En otro aspecto más en particular, el sistema NSRC de la presente invención comprende retención/almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, en la fase de retención/almacenamiento el catalizador oxida el NO en NO<sub>2</sub> reteniendo el NO<sub>2</sub> en forma de nitratos y en la fase de reducción se utiliza como mezcla reactiva el NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> y como gas portador el N<sub>2</sub>.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, en la fase de almacenamiento se utiliza un gas que presenta 500 ppm NO<sub>x</sub> + 5% Vol O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, en la fase de reducción se utiliza un gas compuesto por 3% de CO en N<sub>2</sub>.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, en la fase de reducción se utiliza un gas compuesto por 3% de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, el gas es un efluente proveniente de los gases de un motor diésel.

**Breve descripción de las figuras**

Figura 1: Muestra el porcentaje de eliminación de NO<sub>x</sub> frente a la temperatura en condiciones de reacción a temperatura programada (velocidad de calentamiento 5°C/min) en ensayos realizados empleando una velocidad espacial de 21000 h<sup>-1</sup> y una mezcla de gases con 500 ppm NO<sub>x</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> como gas portador. Se ha empleado un catalizador de composición SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub> sin ningún pretratamiento y pre-reducido a 400°C con una con 30% vol de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. A título comparativo se incluye un catalizador equivalente pero sin cobre (SrTiO<sub>3</sub>).

Figura 2: Muestra el porcentaje de eliminación de NO<sub>x</sub> en condiciones de reacción a temperatura constante (300°C) en ensayos realizados empleando el catalizador SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub>, una velocidad espacial de 21000 h<sup>-1</sup> y una mezcla de gases de reacción que contiene 500 ppm NO<sub>x</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> como gas portador. El catalizador ha sido pretratado con hidrógeno a 400°C.

Figura 3: Muestra los difractogramas de Rayos X de los catalizadores SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>.

Figura 4: Muestra la relación entre las concentraciones de NO<sub>x</sub> a la salida y a la entrada del reactor respecto al tiempo en experimentos cíclicos. En condiciones ricas en oxígeno el gas está compuesto por: 500 ppm de NO<sub>x</sub> y 5% de O<sub>2</sub> disueltos en N<sub>2</sub>. En condiciones reductoras el gas esta compuesto por 3% vol CO en N<sub>2</sub> o por un 3% vol H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. Ensayos de laboratorio realizados a (a) 300°C y (b) 350°C. Catalizador: SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub> pretratado con hidrógeno a 400°C.

## Descripción detallada de la invención

La invención consiste en un nuevo catalizador activo y estable, útil para su empleo en el almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno en corrientes de gases ricas en oxígeno, como son los escapes de vehículos con motor diésel. El catalizador, que no incorpora ningún metal noble en su composición, consiste en un óxido mixto con estructura tipo perovskita ( $ABO_3$ ) dopado con cobre. La posición A de la estructura tipo perovskita puede ocuparse con un metal alcalino térreo (Ba, Sr, Ca, Mg) y la posición B con por un metal de transición tetravalente, como el Ti. En una formulación particular se ha empleado estroncio (Sr) en la posición A de la de la estructura y titanio (Ti) como metal de transición ubicado en la posición B, el cual sustituido parcialmente por cobre (Cu).

Este catalizador es capaz de operar en las condiciones típicas de un sistema NSRC, donde la composición del gas a tratar se alterna periódicamente entre condiciones ricas y pobres en gas reductor. En las condiciones de operación pobres, este catalizador es capaz de oxidar el NO de la corriente de escape en  $NO_2$  y de retener estos óxidos de nitrógeno en forma de nitratos. En las condiciones de operación pobres, los óxidos de nitrógeno almacenados en el catalizador son reducidos. La capacidad de oxidación de NO a  $NO_2$  y de reducción del  $NO_x$  se atribuye a la modificación estructural causada por la sustitución parcial de átomos de titanio por cobre y la capacidad de almacenamiento de óxidos de nitrógeno a la presencia en la estructura de un óxido alcalino terreo como el estroncio.

El catalizador de la invención es útil para el almacenamiento de óxidos de nitrógeno en corrientes de gases ricas en oxígeno, como son los escapes de los vehículos con motor diésel (por ejemplo con 500 ppm de  $NO_x$ , 5% de  $O_2$  en  $N_2$  como gas portador. Ver ejemplos 3 y 4 y Figura 1). Los inventores observaron que el proceso de retención de  $NO_x$  comienza a una temperatura de  $150^\circ C$  y alcanza un máximo de eliminación de  $NO_x$  en un intervalo de temperatura entre  $280$  y  $340^\circ C$  (Figura 1). A temperaturas superiores de  $380^\circ C$  el perfil de  $NO_x$  de la Figura 1 mostró valores negativos, indicando que los  $NO_x$  almacenados a bajas temperaturas fueron emitidos a temperaturas superiores a este valor. Se observó también en la Figura 1 que cuando la posición B de la perovskita no era sustituida parcialmente por cobre (catalizador  $SrTiO_3$ ) la capacidad de adsorción de la perovskita fue muy baja. La capacidad de adsorción de  $NO_x$  del sistema catalítico de la presente invención se vio aumentada significativamente al introducir cobre y al reducir el catalizador (ver Figura 1 y Ejemplos 3 y 4). Como se observa en la Figura 1 el proceso de adsorción se prolongó hasta  $450^\circ C$  con el material reducido.

El proceso NSRC con el catalizador de la invención se llevó a cabo de forma isoterma con una mezcla de gas efluente de composición similar a la del ejemplo 5. En este sentido, la temperatura de reacción se mantuvo constante a  $300^\circ C$  (ver Ejemplo 5 y Figura 2). En la Figura 2 se muestra la eliminación de  $NO_x$  de la corriente gaseosa frente al tiempo a  $300^\circ C$ . El perfil de eliminación de  $NO_x$  disminuyó lentamente en un período de 25 minutos y cayó rápidamente cuando la muestra estaba saturada. La cantidad de  $NO_x$  almacenada en el catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  por unidad de masa fue comparable a los valores publicados para catalizadores que contienen metales nobles (ver ejemplo 5 y Tabla 1 del ejemplo 5). Sin embargo, el catalizador desarrollado presentó una mayor capacidad de retención de  $NO_x$  almacenado por unidad de área superficial ( $41 \mu mol/m^2$ ) que los otros sistemas basados en composiciones convencionales que incorporan metales nobles.

En el ejemplo 6 se muestra el comportamiento del catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  en dos ciclos consecutivos de almacenamiento y reducción de  $NO_x$  en condiciones isotermas (ver Figura 4). A modo de ejemplo, se emplearon dos gases reductores (Hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono (CO)) para los períodos con condiciones pobres en oxígeno, y dos temperaturas ( $300$  y  $350^\circ C$ ).

La capacidad para almacenar  $NO_x$  del catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  (ejemplo 6, Figura 4) fue mayor a  $300^\circ C$  que a  $350^\circ C$  y todos los perfiles de eliminación de  $NO_x$  mostraron la misma forma. Por el contrario, la regeneración del catalizador fue más efectiva a  $350^\circ C$  que a  $300^\circ C$ . También se estableció que el sistema catalítico de la invención fue estable en las condiciones evaluadas, conservando la misma capacidad de almacenamiento de óxidos de nitrógeno después de la regeneración.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Preparación de los catalizadores $SrTiO_3$ y $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$*

Se preparó un sistema catalítico por medio de método sol - gel utilizando un precursor de citratoperoxido de titanio (IV) preparado a partir de isopropóxido de titanio (IV), isopropil alcohol, ácido cítrico y peróxido de hidrógeno. Como precursores de los metales de estroncio y cobre se emplearon  $Sr(NO_3)_2$  y  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , respectivamente. La formación del gel se realizó a una temperatura de  $90^\circ C$  por un período de 4 horas. La muestra se secó a  $110^\circ C$  y se calcinó en aire a  $850^\circ C$  durante 6 horas (velocidad de calentamiento  $5^\circ C/min$ ). La concentración molar de citratoperoxido de titanio (IV) fue de  $0,4 M$  y la relación molar ácido cítrico:  $Ti^{4+}$  y peróxido de hidrógeno:  $Ti^{4+}$  fue de  $2,7:1$  y  $1,2:1$  +, respectivamente. El material final tiene una composición de  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$ . Como material de referencia se preparó una perovskita de composición  $SrTiO_3$  con el mismo procedimiento pero sin adicionar el precursor de nitrato de cobre.

## Ejemplo 2

*Caracterización de los catalizadores de formulación  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  y  $SrTiO_3$  preparados tal y como se describe en el ejemplo 1*

Tras la preparación de los catalizadores  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  y  $SrTiO_3$  (ejemplo 1), estos fueron caracterizados por difracción de Rayos X y adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ . La Figura 3 presenta los difractogramas de Rayos X, donde se evidencia la presencia de una fase tipo perovskita. El área superficial BET calculada mediante adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  para el catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  fue de  $6\text{ m}^2/\text{gr}$  y de  $11\text{ m}^2/\text{gr}$  para el catalizador sin cobre  $SrTiO_3$ .

## Ejemplo 3

*Ensayos de almacenamiento de  $NO_x$  con catalizadores de formulación  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  y  $SrTiO_3$  en experimentos a temperatura programada*

Se llevaron a cabo ensayos de almacenamiento de  $NO_x$ , a presión atmosférica, empleando un lecho catalítico compuesto por 100 mg de los catalizadores  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  o  $SrTiO_3$  (preparados en el Ejemplo 1). En los ensayos se utilizó un caudal total de gas de 500 ml/min (velocidad espacial  $21000\text{ h}^{-1}$ ) y una mezcla reactiva compuesta por los siguientes gases: 500 ppm  $NO_x$  y 5% de  $O_2$ , empleando  $N_2$  como gas portador. Se realizaron reacciones a temperatura programa calentando a  $5^\circ C/\text{min}$  en un intervalo de temperatura entre  $25^\circ C$  y  $550^\circ C$ .

Tal y como se observa en la Figura 1, el catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  es activo para la adsorción de  $NO_x$  en una corriente de gases compuesta por  $NO_x$  y  $O_2$  en un intervalo entre  $280$  y  $340^\circ C$ . Las especies adsorbidas son desorbidas después de alcanzar una temperatura de  $380^\circ C$ . Sólo se logra una considerable actividad cuando se realiza la sustitución parcial de titanio por cobre.

## Ejemplo 4

*Ensayos de almacenamiento de  $NO_x$  con un catalizador de formulación  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  pretratado con hidrógeno en experimentos a temperatura programada*

Se utilizó el catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  preparado tal y como se describe en el ejemplo 1 para el almacenamiento de  $NO_x$ , realizando un pretratamiento con hidrógeno al catalizador a una temperatura de  $400^\circ C$  en condiciones experimentales similares a las descritas en el ejemplo 3. La corriente de gases utilizada para el tratamiento está compuesta por un 30% vol de  $H_2$  en  $N_2$  como gas portador. La capacidad de adsorción de  $NO_x$  del catalizador de la presente invención aumenta significativamente al reducirlo con hidrógeno.

## Ejemplo 5

*Ensayos de almacenamiento de  $NO_x$  con un catalizador de formulación  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  en condiciones isotermas a  $300^\circ C$*

La capacidad de retener  $NO_x$  del catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  se ha determinado en experimentos realizados en condiciones isotermas a  $300^\circ C$ , empleando corrientes de gases y cantidades de catalizador similares a las empleadas en estos ejemplos 3 y 4.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la cantidad  $NO_x$  almacenada en el catalizador  $SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_3$  de la presente invención, respecto a la masa de catalizador y por unidad de área superficial BET. A título comparativo se incluyen los resultados publicados en la literatura correspondiente a catalizadores que contienen metales nobles probados en condiciones similares.

TABLA 1

<i>Catalizador</i>	<i>NOx almacenado (<math>\mu\text{moles/g}</math>)</i>	<i>NOx almacenado (<math>\mu\text{moles/m}^2</math>)</i>
$\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_3$	244	41,0
1%Rh-5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(1)</sup>	280	0,8
1%Pt-5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(1)</sup>	180	0,5
1%Pd-5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(1)</sup>	97	0,3
1%Pt-20%Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(1)</sup>	581	3,6
1%Pt-10%Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(2)</sup>	700	7,7
1%Pt-10%Na <sub>2</sub> O/ $\text{TiO}_2$ <sup>(1)</sup>	660	23,0
0,24%Pt-8%Mn-20%K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CeO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	865	8,4

<sup>(1)</sup>Roy S et al. Chem. Rev. 109 (2009) 4054. <sup>(2)</sup> Anderson et al Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 4418.

25

## Ejemplo 6

*Ensayos de almacenamiento y reducción de NOx con un catalizador de formulación  $\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_3$  en condiciones isotermas*

Se utilizó el catalizador  $\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_3$ , preparado tal y como se describe en el ejemplo 1, en experimentos cíclicos de almacenamiento y reducción de NOx. El sistema catalítico es evaluado en dos ciclos consecutivos de almacenamiento y reducción. Para el almacenamiento en condiciones ricas en oxígeno se utilizó un gas compuesto por: 500 ppm de NOx y 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. Para la reducción se utilizó un gas compuesto por 3% CO en N<sub>2</sub> o bien 3% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. Se empleó una velocidad espacial de 21000 h<sup>-1</sup>.

En un ejemplo particular se llevó a cabo el almacenamiento y reducción de NOx a una temperatura constante de 300°C (Figura 4 (a)). En otro ejemplo se llevó a cabo en régimen isoterma a 350°C (Figura 4 (b)).

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de un sistema catalítico que comprende un óxido mixto con estructura tipo perovskita de fórmula general (I):



10 donde:

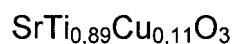
A es un metal alcalinotérreo,

15 B es un metal de transición tetravalente parcialmente sustituido por Cu, en un sistema NSRC para la reducción de los óxidos de nitrógeno presente en corrientes de gases ricas en oxígeno.

20 2. Uso de un sistema catalítico según la reivindicación 1, donde A es Sr y B es Ti parcialmente sustituido por Cu.

3. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el Ti se sustituye parcialmente por Cu en una relación molar entre el Ti:Cu comprendida entre 0,9:0,1 y 0,7:0,3.

25 4. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el catalizador presenta la fórmula:



30 5. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el sistema NSRC comprende retención/almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno.

35 6. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la fase de retención/almacenamiento el catalizador oxida el NO en NO<sub>2</sub> reteniendo el NO<sub>2</sub> en forma de nitratos y en la fase de reducción se utiliza como mezcla reactiva el NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> y como gas portador el N<sub>2</sub>.

40 7. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde en la fase de almacenamiento se utiliza un gas que presenta 500 ppm NO<sub>x</sub> + 5% Vol O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>.

8. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde en la fase de reducción se utiliza un gas compuesto por 3% de CO en N<sub>2</sub>.

45 9. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde en la fase de reducción se utiliza un gas compuesto por 3% de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>.

10. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el gas es un efluente proveniente de los gases de un motor diésel.

50

55

60

65

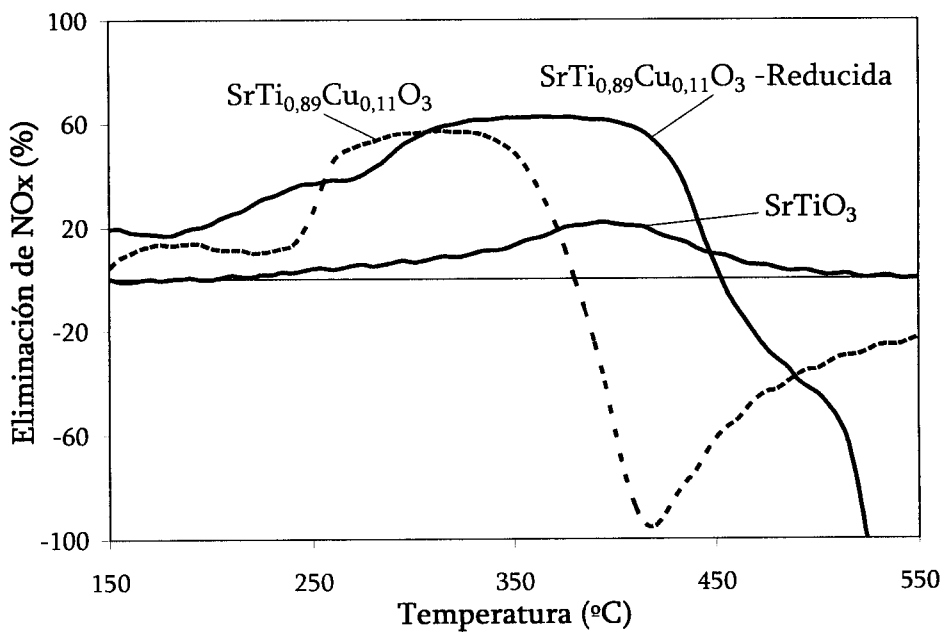


Fig. 1

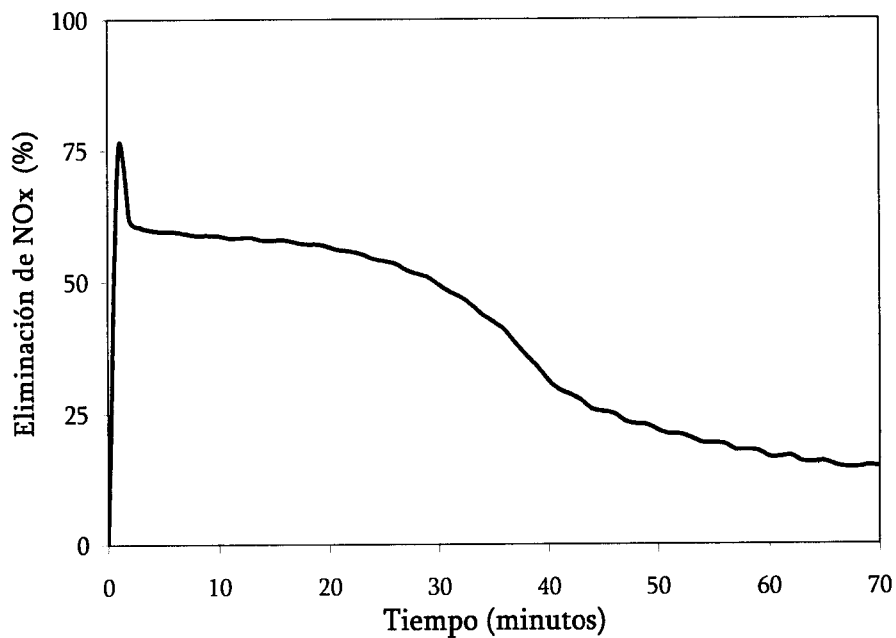


Fig. 2



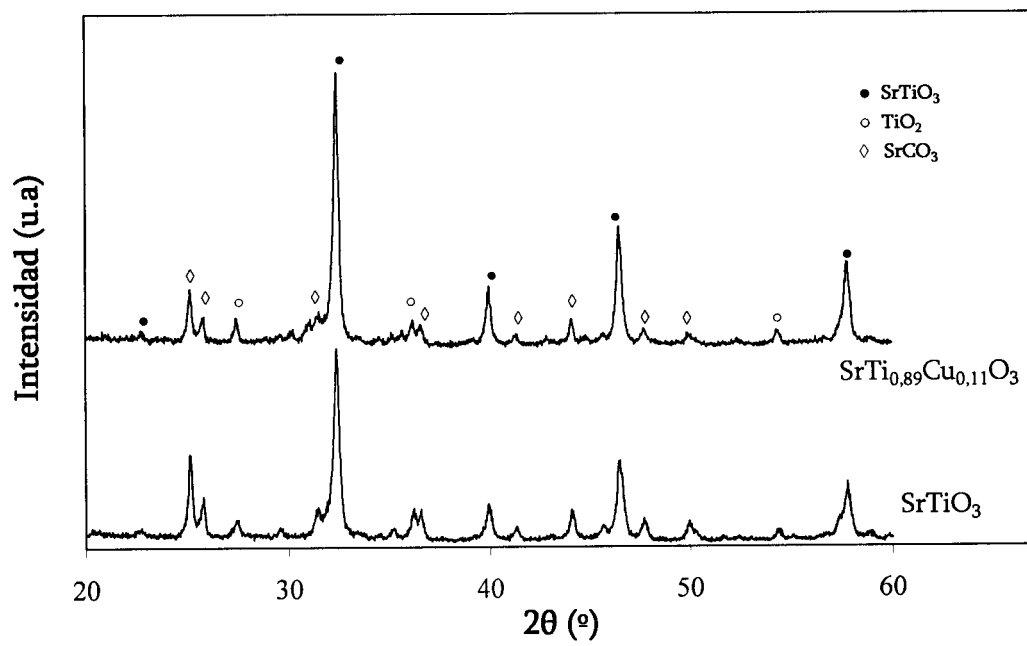


Fig. 3

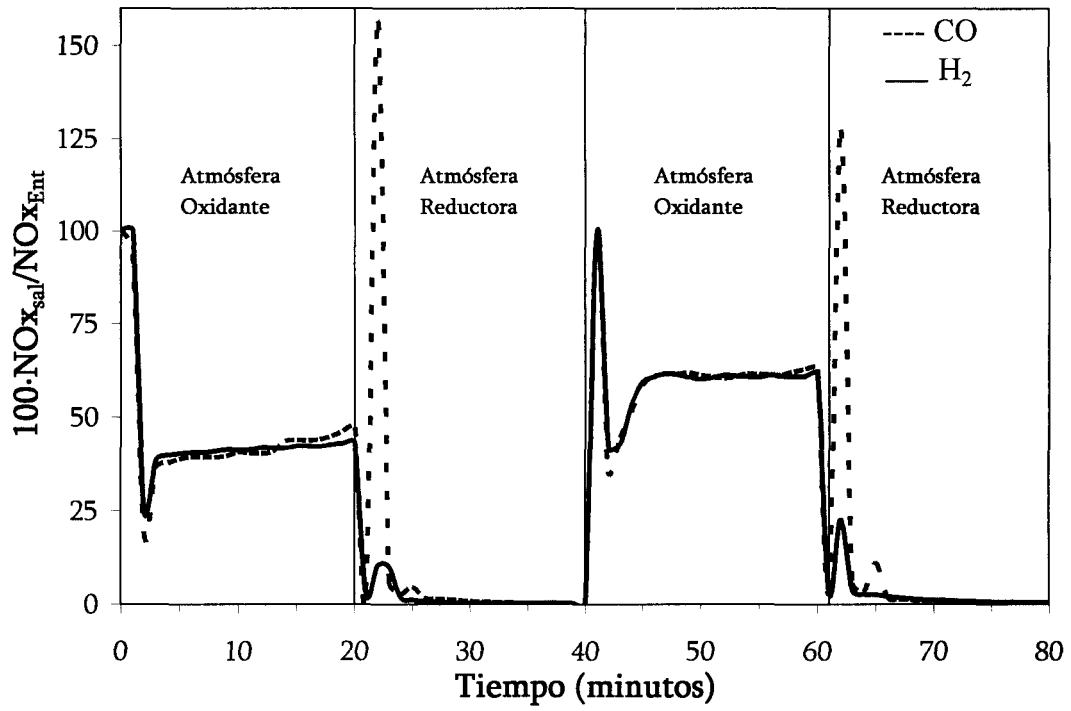


Fig.4. a

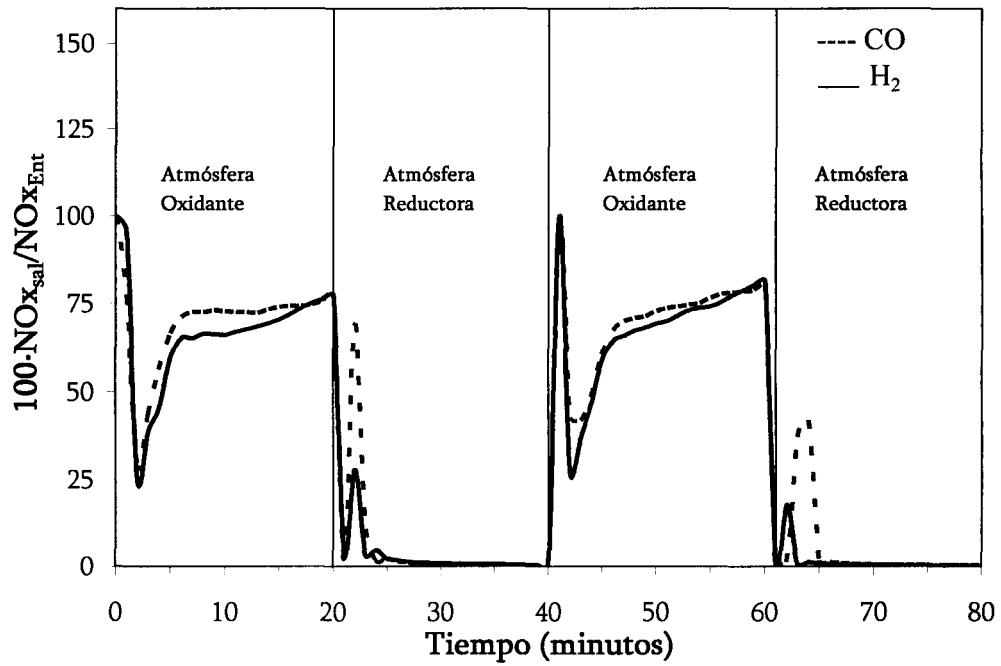


Fig.4. b



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201001234

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.09.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J21/06** (2006.01)  
**B01J23/78** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LOPEZ-SUAREZ, F.E., et al., Role of surface and lattice copper species in copper-containing (Mg/Sr)TiO <sub>3</sub> perovskite catalysts for soot combustion, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, vol. 93, págs. 82-89. Resumen; apartados: "2. Experimental", "3.5. Blank experiments and in situ DRIFTS" y "4. Conclusions".	1-10
A	WANG, Q., et al., NO <sub>x</sub> storage and reduction over Cu/K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in a wide temperature range: Activity, characterization and mechanism, Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 358, págs. 59-64. Resumen; apartados: "1. Introduction", "2. Experimental", "3.2. Storage and reduction over Cu/K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ", "3.3. Storage and reduction mechanism" y "4. Conclusions".	1-10
A	LI, Z., et al., Fe-substituted nanometric La <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CoFe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> -delta perovskite catalysts used for soot combustion, NO <sub>x</sub> storage and simultaneous catalytic removal of soot and NO <sub>x</sub> ", Chemical Engineering Journal, 2010, Vol. 164, págs. 98-105. Resumen.	1-10

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe  
10.08.2011

Examinador  
M. García Poza

Página  
1/4

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

B01J

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, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.08.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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	LOPEZ-SUAREZ, F.E., et al., Role of surface and lattice copper species in copper-containing (Mg/Sr)TiO <sub>3</sub> perovskite catalysts for soot combustion, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, vol. 93, págs. 82-89.	
D02	WANG, Q., et al., NO <sub>x</sub> storage and reduction over Cu/K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in a wide temperature range: Activity, characterization and mechanism, Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 358, págs. 59-64.	
D03	LI, Z., et al., Fe-substituted nanometric La <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> CoFe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> -delta perovskite catalysts used for soot combustion, NO <sub>x</sub> storage and simultaneous catalytic removal of soot and NO <sub>x</sub> , Chemical Engineering Journal, 2010, Vol. 164, págs. 98-105.	

**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**

El objeto de la invención es el uso de un catalizador de tipo perovskita para el almacenamiento y reducción del NO<sub>x</sub>.

El documento D01 divulga un sistema catalítico que comprende un óxido mixto con estructura tipo perovskita de fórmula ABO<sub>3</sub>, siendo A un metal alcalinotérreo y B un metal de transición tetravalente parcialmente sustituido por Cu. Concretamente divulga el catalizador SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub>. Este documento divulga el uso de este catalizador en procesos de combustión de hollín emitidos por motores diesel (resumen, "2.1. Sample preparation"). Este documento también divulga ("3.5. Blank experiments and in situ DRIFTS") que una muestra de SrTiCuO<sub>3</sub> sometida a una mezcla reactiva de gases compuesta por NO+O<sub>2</sub> almacena NO<sub>x</sub> como consecuencia de un proceso de quimisorción. La mezcla de NO+O<sub>2</sub> es quimiabsorbida por la superficie de la muestra, el NO se oxida y finalmente se libera NO<sub>2</sub>.

Es decir, el documento D01 divulga el uso del catalizador SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub> para el almacenamiento de NO<sub>x</sub> pero no para su reducción.

El documento D02 divulga un sistema catalítico que comprende un óxido mixto con estructura tipo perovskita de fórmula ABO<sub>3</sub>, siendo A un metal alcalino y B un metal de transición tetravalente parcialmente sustituido por Cu, concretamente divulga el catalizador Cu/K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este documento divulga el uso de este catalizador en sistemas NSCR para la reducción de los óxidos de nitrógeno presentes en corrientes de gases ricos en oxígeno (Resumen; apartados: "1. Introduction", "2. Experimental", "3.2. Storage and reduction over Cu/K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", "3.3. Storage and reduction mechanism" y "4. Conclusions").

El documento D03 divulga un sistema catalítico que comprende un óxido mixto con estructura tipo perovskita, concretamente divulga el La<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-delta. Este documento divulga el uso de este catalizador en sistemas NSCR para la reducción de los óxidos de nitrógeno presentes en corrientes de gases ricos en oxígeno (Resumen).

A la vista de los documentos citados se concluye que el objeto de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 10, esto es, el uso de un sistema catalizador tipo perovskita de fórmula ABO<sub>3</sub>, siendo A un metal alcalinotérreo y B un metal de transición tetravalente parcialmente sustituido por Cu en un sistema NSCR para la reducción de los óxidos de nitrógeno presentes en corrientes de gases ricos en oxígeno es nuevo (Art. 6.1 LP). Tampoco sería evidente para el experto en la materia este uso del catalizador divulgado en D01 a partir de la información divulgada en el estado de la técnica. Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en dichas reivindicaciones tiene actividad inventiva (Art. 8.1 LP).