

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 146**

21 Número de solicitud: 201500357

51 Int. Cl.:

**C01G 1/00** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**B01J 23/44** (2006.01)  
**B01J 23/52** (2006.01)  
**B01J 23/63** (2006.01)  
**B01J 21/06** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**08.05.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**10.11.2016**

71 Solicitantes:

**PAVIMENTOS DE TUDELA S.A. (100.0%)**  
**Pol. Industrial Vial-C**  
**31500 Tudela (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ GUTIÉRREZ, María Elena ;**  
**GONZÁLEZ MIQUEO, Laura ;**  
**MORACHO AMIGOT , José Luis ;**  
**MORACHO JIMÉNEZ , Ángel y**  
**BELÉN CUENCA , Ana**

54 Título: **Nanocompuesto de clústeres de metal noble (y otros) sobre óxidos metálicos nanomorfológicos. Preparación y usos**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al procedimiento para la obtención de un nanocompuesto constituido por clústeres de uno o varios metales nobles sobre un soporte de uno o varios óxidos metálicos nanomorfológicos.

El procedimiento consiste en realizar una dispersión de nanopartículas de distinta naturaleza metálica con agentes precipitantes, una síntesis hidrotérmica y una reacción en agitación con adición compensada. Adicionalmente se puede realizar una pulverización y un tratamiento térmico para mejorar las propiedades y actividad del nanocompuesto.

El resultado del objeto de la invención es un nanocompuesto nanomorfológico que incluye dispersados clústeres metálicos y que tiene un gran interés por su gran actividad como catalizador.

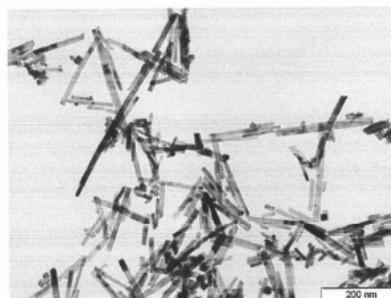


FIG. 1

**“NANOCOMPUESTO DE CLUSTERES DE METAL NOBLE (Y OTROS) SOBRE  
ÓXIDOS METÁLICOS NANOMORFOLÓGICOS. PREPARACIÓN Y USOS”**

**DESCRIPCIÓN**

**5 OBJETO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se refiere al procedimiento para la obtención de un nanocompuesto constituido por clústeres de uno o varios metales nobles sobre un soporte de uno o varios óxidos metálicos nanomorfológicos.

10 El procedimiento de obtención consta de varias etapas, durante las cuales por un lado se prepara un nanosoporte con estructura de nanorods, y por otro lado se fuerza la deposición de clústeres metálicos de diferente naturaleza sobre dicho soporte. Dichas etapas incluyen diversas operaciones que han de ser llevadas a cabo de forma secuencial controlando los tiempos, el grado de agitación y la temperatura durante todo el proceso.

15 El nanocompuesto producido a partir del procedimiento descrito en la presente invención ha mostrado una gran actividad como catalizador en reacciones de oxidación en condiciones aeróbicas. Se ha comprobado la elevada eficiencia que posee como agente oxidante de diversos compuestos orgánicos, siendo capaz de oxidar sustancias tales como los compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes  
20 en la atmósfera de ambientes tanto interiores como exteriores, que son nocivos para la salud humana y el medioambiente.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

25 En los últimos años se ha producido un importante desarrollo de la nanotecnología, debido al gran número de aplicaciones que poseen numerosos elementos y compuestos de tamaños nanométricos (1-100 nm aproximadamente), los cuales presentan gran cantidad de propiedades de interés para diversos procesos.

En la actualidad, las últimas novedades en nanotecnología se están

centrando en el desarrollo de clústeres metálicos, buscando incrementar las propiedades de dichos metales.

5 Los clústeres metálicos son compuestos cuyas partículas están formadas por un bajo número de de átomos, en concreto un número de átomos comprendido entre 1 y 200 átomos y preferentemente entre 10 y 200 átomos, que posean un tamaño de partícula inferior a 10 nm, preferentemente menor de 1 nm. Dichos compuestos poseen una elevada superficie específica, convirtiéndose en sustancias muy reactivas y con un elevado potencial. Dicha reactividad, esta directamente relacionada con diferentes factores: la naturaleza del metal, el tamaño de partícula, la morfología de las partículas, la estructura y dispersión de las mismas, etc.

10 En función de la naturaleza del metal el clúster metálico puede tener diferentes aplicaciones. En el caso concreto de los clústeres de oro y de paladio, tienen una interesante utilidad en el campo de la catálisis. Los clústeres de oro y paladio catalizan reacciones de oxidación en atmósferas aerobias. Se ha comprobado que los clústeres de oro y paladio catalizan reacciones de oxidación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), uno de los principales contaminantes atmosféricos tanto en ambientes exteriores como interiores, preferentemente alcoholes, aldehídos y cetonas.

20 No obstante el principal reto es conseguir buscar un equilibrio entre la eficiencia del clúster metálico y el elevado coste de los mismos. A pesar de su alta actividad como catalizador, se trata de compuestos muy caros ya que sus materias primas son metales nobles y el procedimiento de síntesis complejo. Por lo tanto, se deben buscar estructuras y morfologías de partícula que aumente su actividad, así como sinergias con otros compuestos presentes en la composición.

25 Existen diversos artículos científicos, tales como Jui-Ming Yeh et al. en el Journal of Nanotechnology 2009, Kuyang Yiang et al. en Nanoletters 03.03.2003 vol. 3 y Leonor Alves et al. en el Journal of the American Chemical Society 2011 vol. 133, que explican la deposición de clústeres de oro en un soporte de nanotubos de

5 carbono, dopados y sin dopar, que poseen actividad catalítica en reacciones de oxidación. En la misma línea, la patente con número de publicación EP 2402147 describe el procedimiento de fabricación de un sustrato de nanoclústeres de oro sobre nanotubos de carbono utilizando un método de ultrasonidos mediante el empleo de polielectrólitos.

10 Por otro lado, existe algún trabajo en el que los clústeres de oro se hayan depositado sobre un óxido inorgánico, como pueden ser el óxido de titanio y el óxido de cerio. Sin embargo, ninguno de ellos utilizan un óxido de cerio con estructura especial como es el caso del óxido de cerio con estructura nanorods empleado y descrito su procedimiento de obtención en la presente invención. Se ha podido observar que la sinergia entre el cluster de oro depositado de manera dispersa, evitando aglomerados, mediante un agente precipitante como es la urea sobre el óxido de cerio sintetizado con la estructura característica de nanorods es crucial para el nanocompuesto sintetizado a partir del procedimiento descrito en la presente  
15 invención.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

20 Los inventores han encontrado un procedimiento para la obtención de un nanocompuesto constituido por clústeres de uno o varios metales nobles sobre un soporte de uno o varios óxidos metálicos nanomorfológicos. Mediante dicho procedimiento se obtiene un compuesto de gran utilidad como agente catalizador en reacciones de oxidación, pudiendo tener un amplio espectro de aplicabilidad, pudiendo ser empleado en numerosos sustratos y para gran cantidad de procesos. La presente invención supone una gran ventaja ya que se obtiene un catalizador de una elevada actividad, la cual no es inhibida en el tiempo, mediante un procedimiento  
25 de menor coste que otras alternativas ya existentes.

No hay nada en el estado de la técnica que sugiera un procedimiento para la obtención de un nanocompuesto basado en clústeres metálicos sobre un soporte de de un óxido inorgánico nanomorfológico de tamaño y estructura determinados. Tanto la dispersión y tamaño de los clústeres como la estructura y

tamaño del óxido inorgánico obtenidos mediante el procedimiento de la invención son determinantes para la actividad y eficiencia del nanocompuesto obtenido.

5 El procedimiento descrito en la invención tiene por objeto sintetizar un nanocompuesto basado en clústeres metálicos de gran actividad como catalizador en reacciones de oxidación, siendo capaz de oxidar todo tipo de compuestos orgánicos en condiciones atmosféricas normales, sin necesidad de activación. La base de la elevada actividad del nanocompuesto reside en el procedimiento de obtención, a partir de el cual se sintetiza un soporte nanoestructurado de un óxido metálico con morfología de nanorods, el cual posee una sinergia con los clústeres metálicos sintetizados, dispersados y depositados según el procedimiento de la invención. Adicionalmente, el procedimiento incluye tratamientos térmicos y mecánicos que potencien la actividad del nanocompuesto obtenido a partir de él.

10 El procedimiento descrito en la presente invención incluye la obtención de un nanocompuesto que incluye clústeres de un metal noble sobre un soporte nanomorfológico, caracterizado porque comprende una o varias de las siguientes etapas:

- preparación de dispersión de nanopartículas metálicas, principalmente oro y/o paladio;
- síntesis hidrotérmal a temperatura y presión controladas;
- 20 • reacción con agitación intensa mediante adición compensada;
- proceso de separación sólido/líquido;
- pulverización mecánica y/o;
- calcinación.

25 Dichas etapas incluyen diversas operaciones que han de ser llevadas a cabo de forma secuencial controlando los tiempos, el grado de agitación y la temperatura durante todo el proceso.

Los clústeres de metal noble son compuestos formados por un bajo número de átomos metálicos; en concreto con un número de átomos comprendido

entre 1-200 átomos, preferentemente entre 10 y 200 átomos, con un tamaño menor de 10 nm, preferentemente menor de 1 nm.

5 Como se ha dicho el nanocompuesto obtenido mediante el procedimiento de la invención es un potente catalizador en reacciones de oxidación, siendo capaz de degradar compuestos orgánicos sin ser necesaria la presencia de luz. Se ha demostrado la alta eficiencia que posee en la degradación de importantes contaminantes atmosféricos como son los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), transformándolos en dióxido de carbono y agua. Se entiende por compuesto orgánico volátil, un compuesto que contenga carbono y uno o más de los siguientes  
10 elementos: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno. Un compuesto orgánico volátil es todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 °K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano, y etileno, acetaldehído, y formaldehído.  
15

El procedimiento de la invención permite obtener un nanocompuesto que puede ser incorporado en cualquier sustrato sin minimizar su actividad, teniendo un amplio campo de aplicaciones. De manera muy ventajosa puede incluirse en prefabricados de hormigón y/o derivados del cemento, pudiendo utilizarse en  
20 múltiples aplicaciones en la construcción de edificios, tales como: cerramientos, cimentaciones, elementos lineales, elementos de forjado, mobiliario urbano, elementos para obra civil, canalizaciones, pavimentación, edificación modular u otro tipo de soluciones específicas. El nanocompuesto obtenido puede ser utilizado tanto en ambientes interiores como exteriores con un importante efecto descontaminante.

25

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

5

La FIG. 1 muestra una imagen de la estructura, morfología y tamaño de la preparación de CeO<sub>2</sub>\_Nanorods objeto de la invención descrito en el Ejemplo 1, obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

10

La FIG. 2 muestra una imagen de la estructura, morfología y tamaño un nanocluster de oro depositado sobre un soporte de óxido de cerio objeto de la invención descrito el en el Ejemplo 2, obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

15

La FIG. 3 muestra una imagen de la estructura, morfología y tamaño un nanocluster de paladio depositado sobre un soporte de óxido de titanio nanomorfológico objeto de la invención descrito el en el Ejemplo 5, obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

20

25

## UNA REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

Como se ha mencionado arriba la invención se refiere a un procedimiento de obtención de un nanocompuesto que incluye clústeres de un metal noble sobre un soporte nanomorfológico, caracterizado porque comprende una o  
5 varias de las siguientes etapas:

- preparación de dispersión de nanopartículas metálicas, principalmente oro y/o paladio;
- síntesis hidrotermal a temperatura y presión controladas;
- reacción con agitación intensa mediante adición compensada;
- 10 • proceso de separación sólido/líquido;
- pulverización mecánica y/o;
- calcinación.

Los clústeres metálicos pueden aglomerarse en la composición perdiendo así parte de su capacidad catalizadora, por ello en una materialización  
15 preferente el clúster metálico se encuentra depositado sobre un soporte nano o subnanoparticulado, de esta manera disminuye la aglomeración de los clústeres. Los clústeres metálicos tienen una gran y selectiva actividad cuando son depositados en un soporte adecuado, donde los clústeres son inmovilizados. Las interacciones soporte-metal conducen a una óptima dispersión de los clústeres metálicos,  
20 estabilizándose los clústeres frente a procesos de aglomeración. Los posibles soportes sólidos de los clústeres metálicos según el procedimiento de la invención son óxidos inorgánicos, preferentemente óxido de cerio nanorods y óxido de titanio dopado. La estructura cristalina de dichos soportes también juega un papel fundamental en la actividad y selectividad de los propios clústeres.

25 Más preferentemente el procedimiento de obtención de clústeres de metal noble soportados sobre soporte de óxido inorgánico incluye una proporción de metal comprendida entre el 0.001 y el 5% del peso total en seco.

El soporte preferente es óxido de cerio con estructura de nanorods. El óxido de cerio nanorods es obtenido a partir de una síntesis hidrotérmal descrita en la invención y posee un efecto sinérgico con el clúster metálico en condiciones atmosféricas normales, potenciando la capacidad catalizadora del mismo. La presencia de óxido de cerio nanorods favorece la eliminación y/o reducción de gran número de contaminantes orgánicos tanto en ambientes interiores como exteriores, tanto en presencia como en ausencia de radiación lumínica.

### EJEMPLOS

#### Ejemplo 1: Preparación de CeO<sub>2</sub> Nanorods

En un reactor de Teflón se añade el precursor de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, y posteriormente se añade para disolverlo una disolución acuosa de NaOH. Dicha mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 min. Una vez que la mezcla se encuentra a unos 22-25 °C se cierra el reactor bien y se dispone dentro de una estufa de secado para que tenga lugar la síntesis hidrotérmal. Se mantiene allí sin abrir la estufa a 100 °C durante 24 h. Después se saca de la estufa y se deja enfriar. Una vez enfriado, se filtra para recuperar el precipitado blanquecino que se ha formado y se procede a lavar el precipitado. Posteriormente, se traslada el sólido recuperado a un matraz de fondo redondo y mediante un adaptador de vacío se seca aplicando a 70–80 °C durante una noche (16h). Una vez pre-secado el sólido este polvo se pulveriza con la ayuda de un mortero de ágata y se dispone en una serie de Crisoles cerámicos para su calcinación en a 400°C durante exactamente 4h.

Siguiendo este procedimiento se obtiene el soporte nanomorfológico(*nanorods*) de óxido de cerio estable (ver FIG. 1).

Ejemplo 2: Deposición-Precipitación de un clúster de oro sobre soporte nanomorfológico de óxido de cerio.

Se preparó una **disolución A** acuosa de ácido tetracloroaúricotrihidratado (HAuCl<sub>4</sub> x 3H<sub>2</sub>O). se confeccionó una **mezcla B** del polvo óxido de cerio\_nanorods preparados

según el ejemplo 1 de la presente invención. Dicha **mezcla B** se agitó a velocidad de 1200 rpm. Posteriormente, con la ayuda de un embudo de adición de presión compensada 50-100 mL, se adicionó la **disolución A** sobre la **mezcla B**. Una vez adicionada la totalidad de la **disolución A**, se vertieron otros 16 mL adicionales de agua Millipore® sobre la mezcla que hay ahora en el matraz de fondo redondo. Por último, se añadieron en forma sólida 0,324 g (5,406 mmol) de urea. La síntesis se mantuvo en agitación y a 80°C de temperatura durante un total de 8 h. Pasadas estas 8h, se interrumpió la agitación y sin agitar se dejó reposar el contenido del matraz sin transvasar a ningún lugar durante 12h más.

Después de dicho periodo, se filtra para recuperar el precipitado que se ha formado al reposar y se procede a lavar el precipitado con agua desionizada. Posteriormente, se traslada el sólido recuperado a un matraz de fondo redondo y mediante un adaptador de vacío se seca el sólido aplicando vacío a 80 °C durante una noche (16h). Una vez pre-secado el sólido, este polvo se pulveriza con la ayuda de un mortero de ágata y se dispone en una serie de Crisoles cerámicos para su calcinación a 200°C durante exactamente 4h.

Siguiendo este procedimiento se obtiene un material sólido nanomorfológico que contiene un nanocluster de oro depositado sobre un soporte de óxido de cerio (ver FIG. 2) y cuyo porcentaje de metal determinado por ICP es 0.717 %.

Ejemplo 3: Preparación de un nanocompuesto mixto a base de nanoclústeres de oro depositados sobre óxido de cerio *nanorods*, diluidos con óxido de titanio nanomorfológico.

Se tomaron 0.050 g del nanomaterial preparado según se describe en el ejemplo 2 de la presente invención y se mezclaron con 0,63 g de óxido de titanio nanomorfológico (21 nm de tamaño de partícula, 35-65 m<sup>2</sup>/g (BET)) hasta conseguir completa homogeneidad con la ayuda de un mortero de ágata.

Las muestras así preparadas se conservaron protegidas de la luz y en nevera hasta el momento de su empleo.

Ejemplo 4: Preparación de un nanocompuesto mixto a base de nanoclústeres de oro depositados sobre óxido de cerio (IV) *nanorods* diluidos con sílice meso-estructurada.

- 5 Se tomaron 0.050 g del nanomaterial preparado según se describe en el ejemplo 2 de la presente invención y se mezclaron con 0,63 g de sílice meso-estructurada (2.1-2.7 nm tamaño de poro, ~1000 m<sup>2</sup>/g (BET)) hasta conseguir completa homogeneidad con la ayuda de un mortero de ágata.

- 10 Las muestras así preparadas se conservaron protegidas de la luz y en nevera hasta el momento de su empleo.

Ejemplo 5: Preparación de un nanocluster de paladio sobre óxido de titanio nanomorfológico.

- 15 Se preparó una disolución A acuosa de nitrato de Paladio (II) (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y nitrato sódico (NaNO<sub>3</sub>). Para preparar dicha disolución A, se pesaron por un lado 0.029 g (0.125 mmol) del precursor de paladio y por otro lado 0.034 g (0.4 mmol) del precursor de sodio y se disolvieron en 100 mL de agua Millipore®. A su vez, en un matraz de vidrio de fondo redondo de capacidad 100 mL se añadieron 0,5 g (6,25 mmol) de óxido de titanio nanomorfológico (21 nm de tamaño de partícula, 35-65 m<sup>2</sup>/g (BET)) similar al empleado en el ejemplo 3 de la presente invención. Sobre este
- 20 sólido se añade poco a poco la disolución A que previamente se ha preparado. La mezcla-suspensión así formada se mantuvo en agitación (1200 rpm) a temperatura ambiente (23-25°C) durante un 1 h. Es preciso protegerla de la luz cubriendo el matraz con papel de aluminio. Pasada esta hora de co-impregnación se interrumpió la agitación se eliminó el exceso de agua sobrante mediante evaporación con ayuda de
- 25 un rotavapor y calentando a 60°C hasta obtener un residuo en forma de polvo. El residuo sólido obtenido después de la evaporación, que se encuentra en el matraz de fondo redondo donde se ha llevado a cabo la síntesis, se seca adicionalmente, con la ayuda de un adaptador, aplicando vacío a 110 °C durante 20h. Una vez pre-secado el

sólido, este polvo se pulveriza con la ayuda de un mortero de ágata y se dispone en una serie de Crisoles cerámicos para su calcinación a 400°C durante exactamente 2h.

5 Siguiendo este procedimiento se obtiene un material sólido nanomorfológico que contiene un nanocluster de paladio depositado sobre un soporte de óxido de titanio (ver FIG. 3) y cuyo porcentaje de metal determinado por ICP es 1,733 %.

Ejemplo 6: Preparación de un nanocompuesto mixto a base de nanoclústeres de paladio depositados sobre óxido de titanio diluidos a su vez con óxido de titanio nanomorfológico.

10 Se tomaron 0.025 g del nanomaterial preparado según se describe en el ejemplo 5 de la presente invención y se mezclaron con 0,63 g de óxido de titanio nanomorfológico (21 nm de tamaño de partícula, 35-65 m<sup>2</sup>/g (BET)) hasta conseguir completa homogeneidad con la ayuda de un mortero de ágata.

15 Las muestras así preparadas se conservaron protegidas de la luz y en nevera hasta el momento de su empleo.

## **REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la obtención de un nanocompuesto que incluye clústeres de un metal noble sobre un soporte nanomorfológico, caracterizado porque comprende una o varias de las siguientes etapas:

- 5
- preparación de dispersión de nanopartículas metálicas;
  - síntesis hidrotermal;
  - reacción con agitación intensa mediante adición compensada;
  - proceso de separación sólido/líquido;
  - pulverización y/o;
- 10
- calcinación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución de nanopartículas metálicas contiene urea como agente precipitante.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la síntesis hidrotermal se produce a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C.

15

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción de agitación se produce a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el proceso de separación sólido líquido puede realizarse mediante centrifugación y/o filtración y/o filtración a vacío.

20

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se realiza un proceso de secado a vacío entre 50 y 100 °C.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se realiza un proceso de secado mediante estufa

25

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el producto es calcinado a temperaturas comprendidas entre

200 y 400 °C.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el nanocompuesto incluye clústeres de oro.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el nanocompuesto contiene entre un 0.001 y un 5 % de oro en su composición.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el nanocompuesto incluye clústeres de paladio.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el nanocompuesto contiene entre un 0.001 y un 5 % de paladio en su composición.

10 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el nanocompuesto contiene un soporte nanomorfológico formado por nanopartículas de un óxido inorgánico.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el soporte del nanocompuesto esta formado por óxido de cerio.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el soporte del nanocompuesto es óxido de cerio con estructura nanorods.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el soporte del nanocompuesto esta formado por óxido de titanio.

20 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el soporte del nanocompuesto esta formado por óxido de titanio dopado.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el nanocompuesto esta dispersado en un óxido inorgánico.

25 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el óxido inorgánico en el que está dispersado el nanocompuesto es nanoestructurado.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 19, caracterizado porque el óxido inorgánico en el que está dispersado el nanocompuesto es óxido de titanio.

5 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque el óxido inorgánico en el que está dispersado el nanocompuesto es óxido de titanio dopado.22.- Nanocompuesto caracterizado por haber sido sintetizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

10

15

20

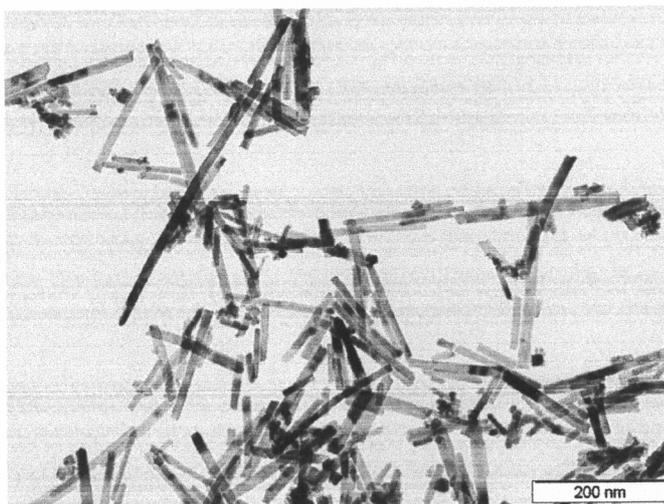


FIG. 1

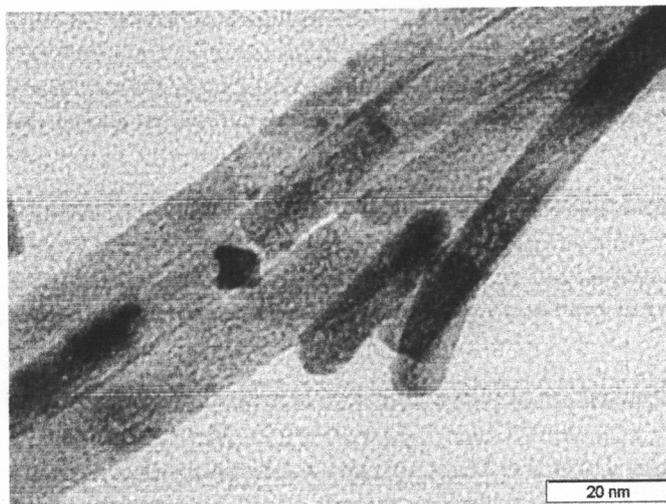


FIG. 2

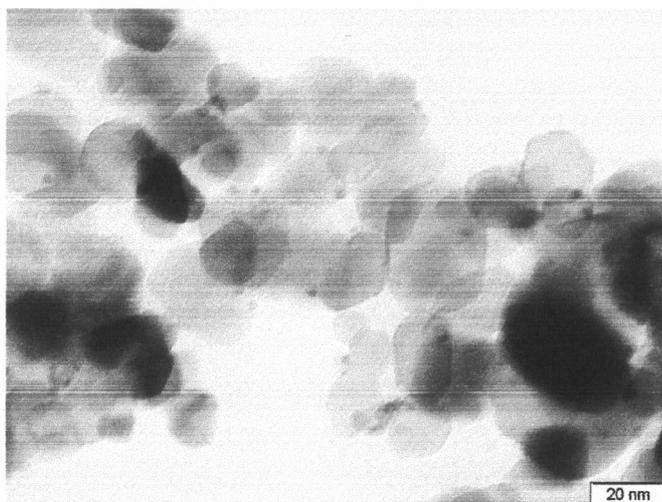


FIG. 3



②① N.º solicitud: 201500357

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.05.2015

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	PILASOMBAT, R., et al. Investigation of the effect of the preparation method on the activity and stability of Au/CeZrO <sub>4</sub> catalysts for the low temperature water gas shift reaction. Catalysis today, 2012, vol. 180, no 1, p. 131-138; apartados 1-2, Tabla 3.	1-10,13-22
X	XU, Quanlong, et al. Efficient removal of formaldehyde by nanosized gold on well-defined CeO <sub>2</sub> nanorods at room temperature. Environmental science & technology, 2014, vol. 48, no 16, p. 9702-9708; apartado Catalyst Synthesis.	1,3,4,10,12,14,18,19,22
X	RODRIGUEZ, José A., et al. Active gold-ceria and gold-ceria/titania catalysts for CO oxidation: From single-crystal model catalysts to powder catalysts. Catalysis Today, 23.07.2014 [online], vol. 240, p. 229-235; apartado 2.	1,3-10,13-22
X	LUO, Jin-Yong, et al. The nanomorphology-controlled palladium-support interaction and the catalytic performance of Pd/CeO <sub>2</sub> catalysts. Catalysis letters, 2009, vol. 133, no 3-4, p. 328-333; apartado 2.	1,3-6,8,11-15
X	SIKHWIVHILU, Lucky M., et al. Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene over palladium supported nanotubular titanium dioxide derived catalysts. Catalysis Communications, 2007, vol. 8, no 12, p. 1999-2006; apartados 1-2.	1,3-6,8,11-13,16,17,22

#### 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  
08.02.2016

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01G1/00** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)  
**B01J23/44** (2006.01)  
**B01J23/52** (2006.01)  
**B01J23/63** (2006.01)  
**B01J21/06** (2006.01)

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

C01G, B82Y, 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, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.02.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-22	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-22	<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	PILASOMBAT, R., et al. Catalysis today, vol. 180, no 1, p. 131-138.	2012
D02	XU, Quanlong, et al. Environmental science & technology, vol. 48, no 16, p. 9702-9708.	2014
D03	RODRIGUEZ, José A., et al. Catalysis Today vol. 240, p. 229-235.	23.07.2014 [online]
D04	LUO, Jin-Yong, et al. Catalysis letters, vol. 133, no 3-4, p. 328-333	2009
D05	SIKHWIVHILU, Lucky M., et al. Catalysis Communications vol. 8, no 12, p. 1999-2006.	2007

**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 presente invención es un procedimiento de obtención de un nanocompuesto que incluye clústeres de un metal noble sobre un soporte nanomorfológico y el nanocompuesto resultante.

En el documento D01, se estudian los efectos del método de preparación sobre la actividad catalítica y la estabilidad de un catalizador de oro soportado sobre óxido de cerio. La preparación de dicho catalizador comprende la preparación de una dispersión de nanopartículas metálicas que contiene urea como agente precipitante, la síntesis hidrotérmica del óxido metálico a una temperatura de 100°C, la reacción con agitación intensa a una temperatura comprendida entre 50°-200°C, un proceso de separación sólido-líquido (entre otros mediante liofilización) y una etapa de secado a 100°C (apartados 1-2, Tabla 3).

El documento D02 describe un procedimiento de obtención de un nanocompuesto de oro soportado sobre nanorods de óxido de cerio. Dicho procedimiento comprende la preparación de una dispersión de nanopartículas metálicas, una síntesis hidrotérmica a una temperatura comprendida entre 50°-200°C, la agitación de la misma a una temperatura entre 20°C-100°C, la separación sólido/líquido mediante centrifugación y una calcinación (apartado Catalyst Synthesis).

El documento D03, relativo a la actividad de catalizadores de oro soportados sobre óxido de cerio y óxido de cerio/óxido de titanio en la oxidación de CO, divulga un procedimiento de obtención de dichos catalizadores que comprende, la preparación de una dispersión de nanopartículas de oro, la síntesis hidrotérmica de nanorods de óxido de cerio y su modificación con óxido de titanio. La síntesis hidrotérmica del óxido de cerio se realiza a una temperatura de 100°C, se lleva a cabo un secado a vacío a una temperatura comprendida entre 70°C-80°C y una calcinación a una temperatura de 400°C. A su vez, el contenido en oro es del 1% en peso (apartado 2).

El documento D04 describe un catalizador de paladio soportado sobre nanorods de óxido de cerio. Dicho catalizador se obtiene a partir de la síntesis hidrotérmica de los nanorods de cerio a 100°C, el precipitado resultante se lava, se filtra, se seca y se calcina a 300°C. El paladio se deposita mediante impregnación por vía húmeda y su contenido nominal es del 0,5% en peso.

El documento D05, relativo a la hidrogenación selectiva de o-cloronitrobenzénico en presencia de un catalizador de paladio sobre dióxido de titanio nanotubular, describe un procedimiento de obtención de dicho catalizador que comprende la síntesis hidrotérmica de nanotubos de dióxido de titanio a una temperatura de 120°C con agitación continua a 500rpm, la separación sólido-líquido por centrifugación, el producto resultante se seca y se tamiza (800-1000 micrómetros). La adición de paladio se realiza por impregnación húmeda de una cantidad adecuada de Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> disuelta en acetonitrilo sobre el soporte de TiO<sub>2</sub>. La muestra resultante se seca y se calcina a 300°C (apartados 1-2).

Así por tanto, en las reivindicaciones 1-22 no se recoge nada que no sea conocido de los documentos D01-D04.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P)