

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN  
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
18 de Diciembre de 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
WO 03/103831 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: B01J 23/89,  
23/50, 23/72, 37/03, C01G 3/02, 5/00

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES03/00261

(22) Fecha de presentación internacional:  
30 de Mayo de 2003 (30.05.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P200201309 6 de Junio de 2002 (06.06.2002) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo  
US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGA-  
CIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/Serrano, 117,  
28006 MADRID (ES). MAX PLANCK INSTITUTE  
[DE/DE]; Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 MUNICH (DE).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): GÓMEZ  
ROMERO, Pedro [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales  
Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científi-  
cas, Campus Universidad Autónoma de Barcelona, 08193  
Cerdanyola del Valles (BARCELONA) (ES). TEJADA  
ROSALES, Eva [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales  
Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científi-  
cas, Campus Universidad Autónoma de Barcelona, 08193  
Cerdanyola del Valles (BARCELONA) (ES). MUÑOZ  
ROJAS, David [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales  
Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científi-  
cas, Campus Universidad Autónoma de Barcelona, 08193

Cerdanyola del Valles (BARCELONA) (ES). CASAÑ  
PASTOR, Nieves [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales  
Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científi-  
cas, Campus Universidad Autónoma de Barcelona, 08193  
Cerdanyola del Valles (BARCELONA) (ES). MESTL,  
Gerhard [DE/DE]; Max Planck Institute, Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 MUNICH (DE). WÖLK,  
Hans-Jörg [DE/DE]; Max Planck Institute, Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 MUNICH (DE).

(74) Mandatario: REPRESA SÁNCHEZ, Domingo;  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS, OFICINA DE TRANSFERENCIA DE  
TECNOLOGÍA, C/Serrano, 113, 28006 MADRID (ES).

(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente  
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: PREPARATION OF NOVEL COPPER- AND SILVER-OXIDE-BASED CATALYSTS AND USE THEREOF IN OXI-  
DATION REACTIONS

(54) Título: PREPARACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE PLATA Y COBRE Y SU USO EN  
REACCIONES DE OXIDACIÓN

(57) Abstract: The invention relates to the preparation of novel copper- and silver-oxide-based catalysts and the use thereof in  
oxidation reactions. More specifically, the inventive materials and methods involve the development of novel catalysts based on  
mixed silver-copper oxides. The aforementioned materials are used as oxidation catalysts and, in particular, as catalysts in the par-  
tial oxidation of alcohols, with the purpose of combining the catalytic activity of both metals at a molecular level into one single  
compound. Moreover, said materials exhibit good catalytic activity for the above-mentioned reactions even at temperatures as low  
as 170 °C. To date, there has been no precedent of mixed silver-copper oxides, or synthetic compounds or natural minerals, and the  
catalysts outlined above constitute the first of said type.

(57) Resumen: Los materiales y procedimientos patentados involucran el desarrollo de nuevos catalizadores basados en óxidos  
mixtos de cobre y plata. Dichos materiales se utilizan como catalizadores de oxidación y, en particular, como catalizadores en la  
oxidación parcial de alcoholes con el fin de combinar la actividad catalítica de ambos metales a nivel molecular en un solo compuesto.  
Dichos materiales muestran una buena actividad catalítica para dichas reacciones incluso a temperaturas bajas de tan sólo 170°C.  
De hecho, no ha habido hasta la fecha ningún precedente de óxidos mixtos de cobre y plata, ni compuestos sintéticos ni minerales  
naturales, y los catalizadores presentados aquí constituyen los primeros de este tipo.



WO 03/103831 A1



— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones*

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

## PREPARACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE PLATA Y COBRE Y SU USO EN REACCIONES DE OXIDACIÓN.

### 5 SECTOR DE LA TÉCNICA

Esta patente se dirige al sector químico y como subsector involucra procesos de catálisis

### ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Tanto los catalizadores de cobre como los de plata son de gran importancia en reacciones industriales, y especialmente para reacciones de oxidación parcial, no obstante, los catalizadores de plata y los de cobre se han usado de forma separada tradicionalmente.

El comportamiento redox del cobre en relación con sus procesos de catálisis es  
15 uno de los temas más discutidos en la bibliografía ( I.E. Wachs, R.J. Madix, Surf. Sci., 76 (1978) 531. F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laengsgaard, I. Stensgaard, Surf. Sci. Lett., 259 (1991) L774. L.H. Dubois, Surf. Sci., 119 (1982) 399. A. Spitzer, H. Lüth, Surf. Sci., 118 (1983) 136. D.L. Gocke, G.K. Chua, N. Kruse, J.H. Block, Appl. Surf. Sci., 84 (1995) 153. F. Groenlund, P.E.  
20 Hoelund Nielsen, Surf. Sci., 30 (1970) 388.). Esto se debe a la gran importancia de dicho metal de transición como catalizador en reacciones de catálisis heterogénea. Los catalizadores de cobre se usan en muy diversos e importantes procesos industriales como la oxidación del glicol a glioxal (Cu) (L.A. Aratova, L.N. Kurina, O.V. Vodyankina, A.G. Kozhomin, Russ. J. Appl.  
25 Chem, 72 (1999) 639.) o la síntesis del metanol (Cu/Al-Zn-O) (L.A. Aratova, L.N. Kurina, O.V. Vodyankina, A.G. Kozhomin, Russ. J. Appl. Chem, 72 (1999) 639. M. Bowker, R.A. Hadden, H. Houghton, J.K.L. Hayland, K.C. Waugh, J. Catal., 109 (1988) 263. )

Un elevado numero de publicaciones tratan del comportamiento  
30 catalítico del cobre entre los 25 y los 1000°C. En dichos estudios se han abordado diferentes reacciones/sistemas modelo, aunque normalmente alejadas de las condiciones usadas en las reacciones catalíticas industriales.

(C. Barnes, P. Pudney, Q. Guo, M. Bowker, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 2693. M. Bowker, R.J. Madix, Surf. Sci., 95 (1980) 190. A. F. Carley, A.W. Owens, M.K. Rajumon, M.W. Roberts, Catal. Letters 37 (1996) 79. M Casarin, G. Granozzi, M. Sambì, E. Tondello, A. Vittadini, Surf. Sci., 307 (1994) 95. P. W. Jacobs, G. A. Somorjai, J. Mol. Catal. A, 131 (1998) 5. P.R. Davies, G.G. Mariotti, Catal. Letters, 43 (1997) 261. M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, Angew. Chem., 110 (1998) 2049. )

Un resultado de especial interés, el de los estudios de la superficie de monocristal por ejemplo, muestra que el Cu(II)O no es el responsable del comportamiento catalítico. La abundancia de subóxidos de cobre (F. Illas, M. Bachs, J. Rubio, J.M. Ricart, J. Chem. Phys., 91 (1989) 5466. ) ha sido una de las explicaciones sugeridas para la actividad catalítica del cobre, sin embargo, no se ha caracterizado nunca tal subóxido. Actualmente se sugiere como la especie de cobre activa un intermedio de cobre y oxígeno. (Th. Schedel-Niedrig, Th. Neisius, E. Kitzelmann, G. Weinberg, D. Demuth, R. Schlögl, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 2407. M. Hävecker, PhD-Thesis, TU-Berlin (2000).)

La plata es otro metal de gran importancia en catálisis, a pesar de que los diferentes óxidos de plata conocidos (mencionados más abajo) son menos estables que los correspondientes óxidos de cobre y son propensos a la descomposición térmica para producir el metal y oxígeno.

Para los catalizadores de plata, se puede desarrollar un modelo que describe la influencia de la superficie en la actividad catalítica durante las reacciones de oxidación parcial, como el acoplamiento oxidativo de metano o la oxidación de metanol. Hasta tres especies de oxígeno distintas han sido detectadas por experimentos de XPS/UPS y TDS. (A.J. Nagy, G. Mestl, Th. Rühle, G. Weinberg, R. Schlögl, J. Catal., 179 (1998) 548. ) En primer lugar, se tiene oxígeno quimisorbido  $O_2$ . La segunda especie,  $O$ , se disuelve en el volumen del catalizador. Ésta es capaz de difundirse a través la red cristalina a elevadas temperaturas y posiblemente reacciona con hidrógeno lo cual conlleva la formación de poros. A la tercera especie,  $O^-$ , es a la que se le atribuye la

actividad catalítica. Dicha especie se encuentra en las superficies (111) de la plata, que se forman por "faceting" de la superficie. (D. Zemlyanov, A.J. Nagy, R. Schlögl, Appl. Surf. Sci., 133 (1998) 171.) Este modelo se puede aplicar también al comportamiento catalítico del cobre durante reacciones de oxidación parcial. (D. Zemlyanov, A.J. Nagy, R. Schlögl, Appl. Surf. Sci., 133 (1998) 171.)

Las estructuras de los óxidos de cobre, así como las de los óxidos de plata, son bien conocidas y sólo se mencionan aquí como referencia. El óxido CuO (S. Ashbrink, L. Norrby, Acta Crystallogr. B, 26 (1970) 8.) posee estructura tipo tenorita en la cual el Cu(II) presenta coordinación cuadrado-plana del oxígeno y el O está coordinado tetraédricamente al Cu con distancias cobre-oxígeno de 1.94Å. La cuprita, Cu<sub>2</sub>O, (P. Marksteiner, P. Blaha, K. Schwarz, Z. Phys. B: Condens. Matter, 64 (1986) 119.) presenta también oxígeno coordinado tetraédricamente, es el ejemplo más representativo de Cu(I) coordinado linealmente, con distancias cobre-oxígeno de 1.84Å. El óxido de plata correspondiente, Ag<sub>2</sub>O, (A. Deb, A.K. Chatterjee, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 11719.) también cristaliza con el mismo tipo de estructura. Por el contrario, el óxido de plata AgO es un compuesto formado por unidades de iones Ag(I) y Ag(III), siendo el primero lineal y cuadrado-plano el segundo.

20

En el desarrollo de nuevos catalizadores de cobre y plata ha habido dos líneas de trabajo especialmente relevantes. Una se ha basado en la amplia química estructural del cobre, evidenciada en las diferentes coordinaciones adoptadas por éste en diferentes perovskitas de cobre y ha llevado a la búsqueda de nuevas perovskitas de cobre con buenas propiedades catalíticas. La otra línea importante de trabajo en este área, que se ha abordado en diversos laboratorios de todo el mundo más recientemente, se ha basado en la combinación de la plata y el cobre en un solo compuesto.

25

La síntesis del óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  (P. Gomez-Romero, E. Tejada-Rosales, M.R. Palacin, *Angew. Chem.*, 111 (1999) 544. *Angew. Chem. Int. Ed.* (1999), 38, 524) se preparó por primera vez en nuestro laboratorio, la preparación reproducible y controlada de este óxido y otros derivados en el sistema Ag-Cu-O se describen por primera vez aquí. Las aplicaciones catalíticas de estos compuestos y sus derivados descritos aquí representan el nexo de unión entre la actividad catalítica del cobre y la plata, de sus óxidos, y de los óxidos tipo perovskita, debido a sus fascinantes propiedades morfológicas y estructurales y a su comportamiento redox.

10

## DESCRIPCION

### Descripción breve

Los materiales y procedimientos que se presentan involucran el desarrollo de nuevos catalizadores basados en óxidos mixtos de cobre y plata. Dichos materiales se utilizan como catalizadores de oxidación y, en particular, como catalizadores en la oxidación parcial de alcoholes con el fin de combinar la actividad catalítica de ambos metales a nivel molecular en un solo compuesto. Dichos materiales muestran una buena actividad catalítica para dichas reacciones incluso a temperaturas bajas de tan sólo 170 °C.

De hecho, no ha habido hasta la fecha ningún precedente de óxidos mixtos de cobre y plata, ni compuestos sintéticos ni minerales naturales, y los catalizadores presentados aquí constituyen los primeros de este tipo.

### Descripción detallada

Los nuevos materiales son catalizadores derivados de los óxidos que contienen al menos plata y cobre además de cantidades variables de otros metales. La preparación de dichos materiales se consigue mediante un conocido método de coprecipitación en medio básico, seguido de tratamientos térmicos suaves o del envejecimiento de los precursores sólidos obtenidos. El arquetipo de material de partida es el óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  (P. Gomez-Romero, E. Tejada-Rosales, M.R. Palacin, *Angew. Chem.*, 111 (1999) 544. *Angew. Chem. Int. Ed.* (1999), 38, 524), el cual presenta una estructura con canales derivados

de vacantes aniónicas y que se extienden a través de la estructura en las tres direcciones de la red cristalina.

Los óxidos mixtos así preparados muestran una mayor estabilidad  
5 térmica comparada con la de los óxidos binarios (ej.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Así, bajo atmósfera de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%vv), el óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  descompone a  $260^\circ\text{C}$ , lo cual representa una importante estabilización frente a la descomposición térmica en comparación con el  $\text{Ag}_2\text{O}$ , el cual descompone a  $100^\circ\text{C}$ , e incluso con respecto al  $\text{CuO}$  que descompone a  $225^\circ\text{C}$  bajo la misma atmósfera de  $\text{Ar}/\text{H}_2$ .

10 En ciertos casos es posible llevar a cabo una reducción parcial controlada de dichos compuestos dándose la formación de materiales nanocompuestos en substratos óxidos, los cuales presentan superficies enriquecidas en metal, característica relevante en lo que se refiere a la actividad catalítica de estos materiales.

15 Finalmente, estos óxidos pueden convertirse en derivados oxidados de forma reproducible. Así, el óxido  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  (que, a diferencia del  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , no ha sido publicado y se describe aquí por primera vez) se puede obtener a través de la oxidación electroquímica de  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , como se describe en los ejemplos.

20

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo (longitud: 15cm, diámetro: 4mm), conectado a un CG (Varian Star 3400) equipado con una columna cromatográfica Varian Carboxen 1000. Se usó helio como diluyente inerte. El catalizador sometido a estudio se colocó en  
25 la zona isoterma del reactor. A la pared del reactor se conectó un termopar níquel-cromo-níquel. El catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente usando aire a presión en una corriente de helio o en la atmósfera de reacción.

Las propiedades catalíticas de estos compuestos presentan un doble  
30 interés. Por un lado, pueden catalizar reacciones a baja temperatura entre alcoholes y oxígeno (temperaturas de hasta  $170^\circ\text{C}$ ) dándose la oxidación parcial de los alcoholes a aldehídos. Por otro lado, a temperaturas más elevadas pueden catalizar la oxidación total de los mismos sustratos a  $\text{CO}_2$  y

H<sub>2</sub>O lo cual puede resultar de interés para el desarrollo de celdas de combustible de metanol a baja temperatura.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

5 **Figura 1** Proceso de oxidación del óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para dar lugar al óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Figura 2:** Microestructura de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Figura 3:** Microestructura de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4±δ</sub>

### 10 EJEMPLO(s)

**Síntesis mejorada del óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de catalizadores derivados del mismo.** La síntesis que se presenta aquí, representa una modificación y mejora en relación a la publicada anteriormente. Se disolvió Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (0.77g, 3.2mmole) (Merck, p.a. 99.5%) y AgNO<sub>3</sub> (0.52g, 3.1mmole) (Panreac, p.a., 99.98%) en 2ml de agua desionizada. La disolución de cobre y plata resultante se añadió a una disolución acuosa de NaOH 3M (4ml) mientras se agitaba vigorosamente formándose un precipitado de color verde oscuro. Dicho precursor sólido se mantuvo en disolución y agitando durante 12 horas a temperatura ambiente. Durante este periodo, es aconsejable añadir cierta cantidad de agua con el fin de disminuir la basicidad de la solución para evitar la formación de carbonatos a partir del CO<sub>2</sub> ambiente. El polvo verde oscuro evoluciona espontáneamente hasta formar el producto final de color negro, de fórmula Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este producto se filtró al vacío y se lavó con agua hasta obtener un filtrado de pH neutro. De igual modo, el precursor sólido se puede calentar suavemente en aire a temperaturas entre 60 y 170°C durante 8 horas dando lugar también al óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En ambos casos (envejeciendo a temperatura ambiente o calentando suavemente) el óxido se obtuvo cuantitativamente.

La composición del nuevo compuesto se analizó mediante Absorción Atómica, EDX, TGA y DTA. AA y EDX corroboraron la composición dada así como la homogeneidad de la muestra a nivel microscópico. Se llevaron a cabo diferentes análisis térmicos en diferentes atmósferas dinámicas: Ar, aire,



oxígeno, Ar/H<sub>2</sub> (5%v.v.). La descomposición de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene lugar a 260°C en el caso de Ar/H<sub>2</sub>, a 340°C en Ar, a 354°C en aire y a 368°C en oxígeno (temperaturas correspondientes a los puntos de inflexión en las pérdidas de peso). Todos los resultados obtenidos muestran una sustancial estabilización del nuevo óxido frente a la descomposición térmica en comparación con el óxido de plata el cual descompone a sólo 100°C en Ar/H<sub>2</sub>.

El DTA en argón muestra un proceso endotérmico que ocurre a 341 °C el cual corresponde al mismo proceso de descomposición detectado por TGA mencionado antes.

Además del propio óxido descrito, se prepararon derivados del mismo, también con propiedades catalíticas, mediante tratamientos térmicos moderados (temperatura ambiente hasta 50°C) en disolventes orgánicos como el n-butanol, o isopropanol

#### 15 **Síntesis del óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de catalizadores derivados del mismo**

En la Figura 1 se muestra una Voltamperometría cíclica (VC) del Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en disolución acuosa 1M de NaOH, en la que se inicia el barrido hacia los procesos de oxidación. En dicho barrido se observa la presencia de una onda pronunciada a 0.49 V vs Pt. El óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4±δ</sub> se sintetizó mediante oxidación de una suspensión ("slurry") de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a dicho potencial y se caracterizó mediante difracción de rayos X, ATG, SEM etc. El diagrama de difracción confirmó el aislamiento de la nueva fase, y el ATG permitió establecer su contenido de oxígeno. La pérdida de peso del 16% (ATG en Ar/5% H<sub>2</sub>.) corresponde a un valor de  $\delta \sim 0.1$ , es decir, dentro del error experimental confirma el aislamiento de la fase Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por microscopía de barrido (SEM) se puede observar que las fases Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presentan una microestructura diferente y característica (ver Figuras 2 y 3). Los cristales de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran una morfología acicular mientras que los de Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son prismáticos y de un tamaño sensiblemente mayor. Finalmente, cabe destacar que la fase Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> evoluciona en disolución básica, sin aplicar ningún potencial, generando de nuevo el óxido Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**La actividad catalítica de los óxidos de plata y cobre** mencionados anteriormente se comprobó en la oxidación parcial de metanol catalizada por  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  a  $170^\circ\text{C}$ .

Entre temperatura ambiente y  $150^\circ\text{C}$ , sólo una mínima conversión de metanol en dióxido de carbono y formaldehído pudo ser detectada usando una proporción de metanol oxígeno de 3.0:1.0. Entre  $150^\circ\text{C}$  y  $170^\circ\text{C}$ , la conversión aumentó y a exactamente  $170^\circ\text{C}$ , un aumento espontáneo en la temperatura en pocos segundos hasta  $\sim 300^\circ\text{C}$ , llevó a la conversión del 100% del metanol. Tras alcanzar una temperatura de reacción estacionaria de  $290^\circ\text{C}$ , la conversión del metanol fue del 45% después de 3h y del 20% después de un día. Tras reducir la temperatura a  $150^\circ\text{C}$ , la reacción cesó a las 3h. Con el fin de obtener más información sobre la interacción entre la presión parcial de oxígeno y la conversión de metanol, se varió la relación entre ambos reactivos. El material se calentó lentamente hasta los  $170^\circ\text{C}$  en una atmósfera de metanol/oxígeno 0.4:1.0. Esta relación se fue aumentando por etapas hasta llegar a 2.6:1.0. La nueva relación se mantuvo constante durante 1h en cada etapa para conseguir el equilibrio. La conversión de oxígeno aumentó en un 12% para la relación metanol/oxígeno mayor. Simultáneamente, la selectividad para el formaldehído también aumentó.

**REIVINDICACIONES**

1. Catalizadores preparados a partir de óxidos que contienen simultáneamente al menos cobre y plata en su estructura cristalina.
- 5 2. Catalizadores preparados a partir de óxidos de cobre y plata a los que se les han añadido cantidades variables de otros elementos metálicos.
3. Materiales nanocompuestos preparados por tratamiento térmico o químico de los óxidos definidos en las reivindicaciones 1 y 2
- 10 4. Procedimiento de síntesis mediante coprecipitación a temperaturas reducidas o mediante síntesis electroquímicas de los compuestos descritos en las reivindicaciones 1, 2 y 3.
- 15 5. Aplicación de los compuestos incluidos en las reivindicaciones 1, 2 y 3 como catalizadores de oxidación de sustratos orgánicos.
6. Aplicación de los compuestos incluidos en las reivindicaciones 1, 2 y 3 como catalizadores de la oxidación total de productos orgánicos.
- 20 7. Aplicación de los compuestos incluidos en las reivindicaciones 1, 2 y 3 como catalizadores de la oxidación parcial de alcoholes.

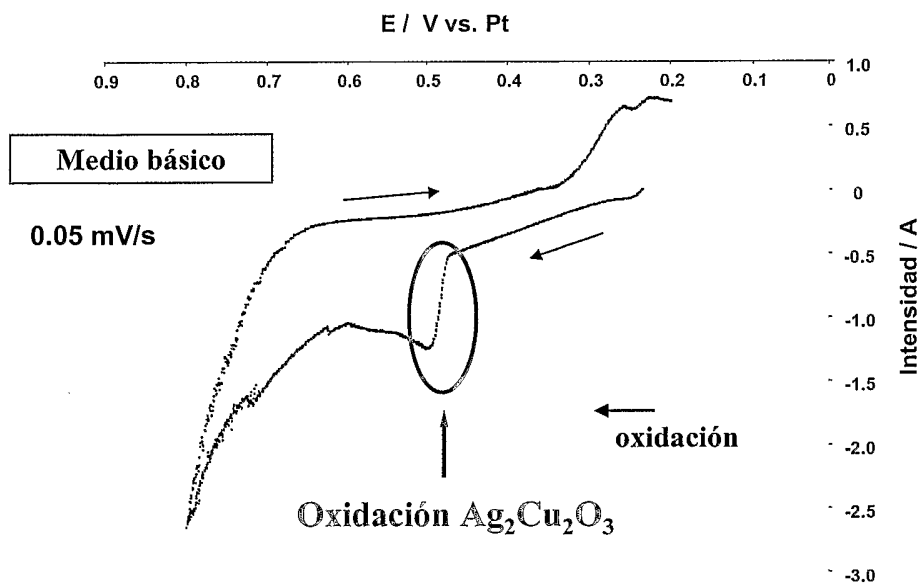


Figura 1

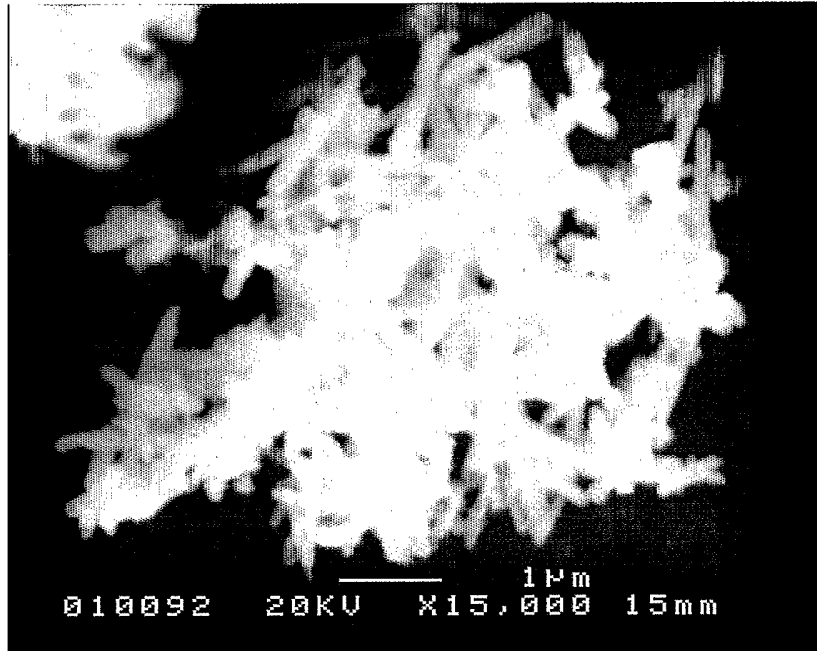


Figura 2

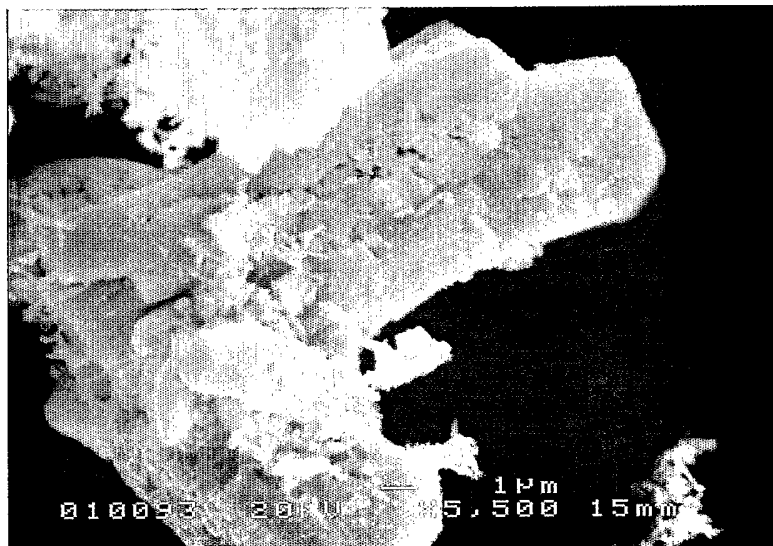


Figura 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<b>IPC 7</b> B01J 23/89, 23/50, 23/72, 37/03, C01G 3/02, 5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
<b>IPC 7</b> B01J, C01G, C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPODOC, DWPI, CAPLUS, ECLA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4483998 A (J. R. SANDERSON et al.) 20.11.1984, column 3, lines 28-34, <b>examples</b> 1,2, <b>claims</b> 1,4	1,4,5,6
X	GB 657165 A (BRITISH CELANESE) 12.09.1951, <b>page</b> 1, lines 35-80, <b>example</b> 1, <b>claim</b> 1	1,4,5,7
X	GB 836828 A (HOECHST) 09.06.1960, <b>page</b> 1, lines 62-86, <b>page</b> 2, lines 1-8, <b>example</b> 6, <b>claims</b> 1,4	1,5,7
X	US 6045768 A (O. R. BERGMANN) 04.04.2000, column 2, line 51-column 3, line 27, column 4, lines 20-26	1,5,6
X	P. GÓMEZ-ROMERO et al, "Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : The First Silver Copper Oxide", Angew. Chem., Int. Ed., 1999, Vol.38, Nº 4, <b>pages</b> 524-525	1,4
X	E. M. TEJADA-ROSALES et al, "Síntesis y caracterización de Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> el primer óxido de cobre y plata", Boletín. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio, 2000, Vol.41, Nº 3, <b>pages</b> 209-212	1,4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 SEP 2003 (20.09.03)		15 OCT 2003 (15.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O.		Authorized officer <b>examples</b>
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00261

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	E. M. TEJADA-ROSALES et al, "Room-Temperature, Synthesis and Crystal, Magnetic and Electronic Structure of the first Silver Copper Oxide", Inorganic Chemistry, <b>15 November 2002, Vol.41, pages 6604-6613</b>	1,2,4-7
X	E. M. TEJADA-ROMERO et al, "Synthesis, Characterization and Electrical Properties of the Series of Oxides $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$ ", Journal of Solid State Chemistry, <b>January 2002, Vol.163, N°1, pages 151-157</b>	1,2,4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 03/00261

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4483998 A	20.11.1984	NONE	
GB 657165 A	12.09.1951	NONE	
GB 836828 A	09.06.1960	NONE	
US 6045768 A	04.04.2000	CN 1211535 A JP 11092128 A	24.03.1999 06.04.1999

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES 03/00261

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> B01J 23/89, 23/50, 23/72, 37/03, C01G 3/02, 5/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>7</sup> B01J, C01G, C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, DWPI, CAPLUS, ECLA

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 4483998 A (J. R. SANDERSON et al.) 20.11.1984, columna 3, líneas 28-34, ejemplos 1,2, reivindicaciones 1,4	1,4,5,6
X	GB 657165 A (BRITISH CELANESE) 12.09.1951, página 1, líneas 35-80, ejemplo 1, reivindicación 1	1,4,5,7
X	GB 836828 A (HOECHST) 09.06.1960, página 1, líneas 62-86, página 2, líneas 1-8, ejemplo 6, reivindicaciones 1,4	1,5,7
X	US 6045768 A (O. R. BERGMANN) 04.04.2000, columna 2, línea 51-columna 3, línea 27, columna 4, líneas 20-26	1,5,6
X	P. GÓMEZ-ROMERO et al, "Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : The First Silver Copper Oxide", Angew. Chem., Int. Ed., 1999, Vol.38, Nº 4, páginas 524-525	1,4
X	E. M. TEJADA-ROSALES et al, "Síntesis y caracterización de Ag <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> el primer óxido de cobre y plata", Boletín. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio, 2000, Vol.41, Nº 3, páginas 209-212	1,4

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 20 septiembre 2003 (20.09.2003)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 15 OCT 2003 15. 10. 03
---	---

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. nº de fax +34 91 3495304	Funcionario autorizado E. DÁVILA MURO nº de teléfono +34 91 3495545
---	--

C (Continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	E. M. TEJADA-ROSALES et al, "Room-Temperature, Synthesis and Crystal, Magnetic and Electronic Structure of the first Silver Copper Oxide", Inorganic Chemistry, 15 Noviembre 2002, Vol.41, páginas 6604-6613	1,2,4-7
X	E. M. TEJADA-ROMERO et al, "Synthesis, Characterization and Electrical Properties of the Series of Oxides $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$ ", Journal of Solid State Chemistry, Enero 2002, Vol.163, Nº 1, páginas 151-157	1,2,4

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**  
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°  
PCT/ES 03/00261

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4483998 A	20.11.1984	NINGUNO	
GB 657165 A	12.09.1951	NINGUNO	
GB 836828 A	09.06.1960	NINGUNO	
US 6045768 A	04.04.2000	CN 1211535 A JP 11092128 A	24.03.1999 06.04.1999