



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 186 547**

② Número de solicitud: 200101471

⑤ Int. Cl.7: **B01J 23/89**  
C02F 1/70

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **15.06.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2003**

Fecha de la concesión: **09.07.2004**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2004**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2004**

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia  
Unv. Politec. de Valencia-CTT-Camino de Vera s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.**

⑱ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;  
Palomares Gimeno, Antonio Eduardo y  
Prato Moreno, José Gregorio**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos.**

㉒ Resumen:

Un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos.

Un catalizador que permite mediante una reacción de reducción a temperatura ambiente, la eliminación de nitratos y nitritos en aguas. El catalizador está formado por la combinación de un metal noble y un metal no noble soportados o incorporados a la estructura de un soporte que, en forma elemental y anhidro, tienen la fórmula XYMgAl, en la que X es al menos un metal noble, Y es al menos un metal no noble, Mg es magnesio, Al es aluminio, formando Mg y Al preferentemente la estructura de una hidrotalcita o de un óxido mixto proveniente de una hidrotalcita.

ES 2 186 547 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos.

**Campo de la técnica**

La presente invención pertenece al campo de los catalizadores, particularmente al de los catalizadores bimetálicos, útiles en la depuración de aguas naturales por eliminación catalítica de los nitratos y nitritos presentes.

**Estado de la técnica anterior a la invención**

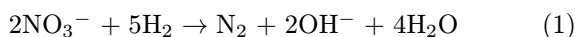
La contaminación de aguas naturales por nitratos, es uno de los problemas más importantes que han surgido en los últimos años en prácticamente todos los países del mundo. El aumento de la concentración de nitratos en agua, está directamente relacionado con el uso masivo de fertilizantes en el campo y con los residuos generados por granjas de animales, lo que ha producido un importante problema de contaminación en aguas naturales.

Los nitratos son iones estables y altamente solubles en agua, que pueden ser eliminados por tratamientos físico-químicos como el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la electrodiálisis. Sin embargo, estas técnicas acaban generando una disolución concentrada con estos iones, siendo necesario por tanto el empleo de otras técnicas más respetuosas con el medio ambiente [A. Kapoor and T. Viraraghavan, *J. Environ. Eng.*, **123** (4), 371 (1997)].

Otra posibilidad de eliminar nitratos de las aguas, consiste en el empleo de tratamientos biológicos. No obstante, estas técnicas no son aplicables para aguas naturales pues podrían ocasionar una contaminación bacteriológica de las mismas, generar residuos orgánicos y aumentar la demanda de cloro del agua depurada.

Ello ha llevado a la búsqueda de procesos que permiten convertir directamente los nitratos en nitrógeno de una forma directa y barata, lo cual se podría conseguir mediante la hidrogenación catalítica de nitratos en soluciones acuosas.

Las técnicas catalíticas convencionales pretenden reducir los iones nitrato presentes en el agua, empleando, por ejemplo, hidrógeno como agente reductor sobre un catalizador sólido. El proceso de reducción puede ser representado por la reacción global:



en la que los nitratos son selectivamente convertidos a nitrógeno, sin generar residuos sólidos o líquidos y operando a temperatura ambiente. Sin embargo, esta reacción pasa por un intermedio, que es la formación de iones nitrito, que pueden dar lugar a una reacción secundaria que lleva a la formación de amoníaco, que es un producto indeseable en las aguas naturales [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., *Catal. Today* **17**, 21 (1993); Pintar, A., Batista, J., Levec, J., Kajiu-chi, T., *Appl. Catal. B:Environ.* **11**, 81 (1996)].

Respecto al catalizador, un estudio pormenorizado de la reacción indica que los nitritos pueden ser fácilmente eliminados con cualquier catalizador de hidrogenación, pero es necesario añadir un segundo cocatalizador para lograr la reducción de nitratos a nitritos [Hörold, S., Vorlop, K.D.,

Tacke, T., Sell, M., *Catal. Today* **17**, 21 (1993)]. El catalizador de hidrogenación que presenta una mayor actividad para la reducción de nitritos sin generar amoníaco es el Pd seguido del Pt y a mayor distancia el Rh, Ir y Ru [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., *Catal. Today* **17**, 21 (1993)]. Esto lleva a que el paladio sea el metal principalmente utilizado. No obstante hay que considerar, como se ha dicho antes, que para lograr eliminar los nitratos es necesario añadir un segundo metal activo. Diferentes metales (Fe, Co, Pt, Ni, Ag y Cu) han sido estudiados [Hörold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., *Catal. Today* **17**, 21 (1993); Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Strauss, G., DE 3906781; U. Prüsse, M. Hällein, J. Daum, K. D. Vorlop, *Catal. Today*, **55**, 79 (2000); Pintar, A., Levec, J., SI 9500357], observándose que los mejores resultados en la eliminación de nitratos formando una cantidad mínima de amoníaco, se conseguían con un catalizador bimetálico de Pd-Cu de relación 4:1, en el que el soporte era inicialmente impregnado con la fase cobre y sobre ésta se añadía la fase de paladio [Batista, J., Pintar, A., Ceh, M., *Catal. Letters* **43**, 79 (1997)].

Diversos tipos de soporte [Gasparovicova, D., Kralik, M., Hronec, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **64**, 502 (1999); Lecloux, A.J., *Catal. Today* **53**, 23 (1999)] han sido utilizados: alúmina, sílice, polímeros aniónicos, etc. siendo los más adecuados, aquellos que presentan una mayor superficie específica y que tienen un diámetro y volumen de poro elevado, de manera que se reduzcan los problemas difusionales.

Más recientemente se ha descrito que otros metales soportados sobre alúmina como Pd-Zn, Pd-Sn y Pd-In también catalizan esta reacción, con una alta selectividad a la formación de nitrógeno, siendo el Pd-Sn el que da mejores resultados aunque a costa de una disminución del periodo de vida del catalizador [Berndt, H., Moennich, I., Luecke, B., Hahnlein, M., Vorlop, K.D., *EuropaCat-3*, Vol. 1, 38412; U. Prüsse, MN. Kröger, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Technik* **69**, 93 (1997)]. Otros sistemas estudiados consisten en catalizadores Pd-Cu preparados por impregnación de soportes de zirconia o titania, presentando el sistema Pd-Cu-TiO<sub>2</sub> una mayor actividad y generando [Centi, G., Modafferi, V., Perathoner, S., *European Research Conference: Natural waters and water Technology. Catalytic Science and Technology for water*, october 1998] una menor concentración de nitritos.

Finalmente otra posibilidad descrita es el empleo de ácido fórmico como agente reductor, ya que los iones formiato generados actuarían como tampón [U. Prüsse, MN. Kröger, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Technik* **69**, 87 (1997)], con lo que no sería necesario un control del pH. Habría además una mayor concentración local de hidrógeno sobre los centros activos, formado por la descomposición del ácido fórmico y se generaría un ambiente ácido, lo que mejoraría la selectividad y el rendimiento de la reacción. Sin embargo tiene el inconveniente de que sería necesario un control muy estricto de las aguas para evitar una contaminación por ácido fórmico, que puede ser mucho más peligrosa.

### Descripción de la invención

La presente invención pretende superar los inconvenientes de los tratamientos convencionales de aguas que contienen nitratos, mediante un catalizador para la reducción de nitratos en aguas en el que se ha visto que de forma sorprendente la presencia de un soporte con una estructura de Mg/Al y especialmente con una estructura de hidrotalcita en la formulación del catalizador global produce un catalizador muy activo, selectivo y estable.

Así la presente invención, se refiere a un catalizador bimetalico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos, que comprende un soporte y al menos un metal noble y al menos un metal no noble, caracterizado porque el soporte, en forma elemental y anhidra, tiene una composición correspondiente a la fórmula



en la que

X es al menos un metal noble, seleccionado preferentemente entre Pd, Pt, Ru, Ir y Rh;

Y es al menos un metal no noble, seleccionado preferentemente entre Cu, Sn, Zn, In, Ni, Ag, Fe o Co;

Mg es magnesio;

Al es aluminio.

En el catalizador según la invención, Mg y Al preferentemente forman una estructura de hidrotalcita.

De acuerdo con la invención, los metales pueden haber sido incorporados a la estructura de hidrotalcita por impregnación o durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

Asimismo, el o los metales no nobles pueden haber sido incorporados a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita, en cuyo caso el o los metales nobles han sido incorporados por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

En una realización del soporte, Mg y Al están presentes en forma de óxidos de aluminio y magnesio obtenidos a partir de un precursor de hidrotalcita por calcinación en aire a temperaturas entre 350 y 800°C, durante un periodo entre 1 y 20 horas. Según esta realización, al menos un metal noble y al menos un metal no noble pueden haber sido incorporados a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita. En otra realización del soporte, el o los metales no nobles han sido incorporados en la estructura de del precursor durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita para formar óxidos de Mg/Al/metal no noble, en cuyo caso el o los metales nobles han sido incorporados por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

El catalizador de la presente invención es útil para procesos de tratamientos de aguas en los que los nitratos se eliminan en fase líquida, y que comprenden reducir los nitratos a nitrógeno empleando un agente reductor, como puede ser, por ejemplo, hidrógeno, ácido fórmico, hidrocarburos y combinaciones de los mismos.

La hidrotalcita está formada por una estructura laminar cuya estructura puede considerarse derivada de la de brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en la que algunos de los átomos de magnesio coordinados octaédricamente por grupos OH y que forman una lámina bidimensional infinita, han sido sustituidos por metales trivalentes (en este caso  $\text{Al}^{3+}$ ), generándose así un exceso de carga positiva en la lámina que ha de ser compensada por aniones ( $\text{CO}_3^{2-}$  normalmente) que se sitúan en el espacio interlaminar. Las láminas se apilan unas sobre otras, dando lugar a la estructura laminar de estos compuestos.

La hidrotalcita puede prepararse, por ejemplo, por coprecipitación de una disolución conteniendo los metales adecuados en forma de sales solubles, preferentemente nitrato de aluminio y nitrato de magnesio, con una disolución alcalina formada por una mezcla de hidróxidos y carbonatos alcalinos, preferentemente NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en concentración suficiente para lograr la precipitación total de los metales de la primera solución.

Las dos soluciones se mezclan vigorosamente. Los geles resultantes se envejecen entre 3 y 20 horas, a una temperatura comprendida entre 20 y 250°C.

Después del envejecimiento, los productos se filtran y lavan hasta que el filtrado tenga un pH entre 6.8 y 7.5. Finalmente el producto se calcina a una temperatura superior a los 300°C.

Otros diferentes procedimientos de preparación de hidrotalcita han sido publicados en la literatura [Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., Catal. Today, 11 173 (1991); Miyata, S., Clays Clay Miner., 28, 50 (1980); Allmann, R., Jepsen, H.P., Neues Jahrb. Min., Monatsch., 544 (1969); Reichle, W.T., Chemtech, January 58 (1986)].

Sobre una base de hidrotalcita se impregna el metal noble, preferentemente Pd, Pt, Ru, Ir o Rh y el metal no noble, preferentemente Cu, Sn, Zn, In, Ni, Fe, Ag o Co. Estos metales se incorporan por impregnación a temperatura entre 10 y 100°C, y preferentemente entre 15 y 80°C, sobre la hidrotalcita a partir de una solución acuosa de una sal soluble, que al ser calcinada produce el óxido correspondiente sobre la hidrotalcita. El porcentaje de óxido de metal noble respecto a la mezcla obtenida se encuentra entre el 0.1 y el 30 % en peso, preferentemente entre 0.5 y 15 % en peso. El porcentaje de metal no noble preferido se sitúa en el rango del 0.05 % al 10 % en peso.

Uno o los dos metales también se pueden incorporar a la hidrotalcita añadiendo una sal soluble del metal a la solución que contenía las sales de Mg y Al durante la etapa de síntesis. En este caso las concentraciones se ajustan para obtener las proporciones deseadas de metales en el catalizador final. Así, por ejemplo si se quiere incorporar cobre a la estructura de la hidrotalcita, se añade a la disolución de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio, la cantidad necesaria de un compuesto de cobre, como por ejemplo el nitrato de cobre, para obtener la cantidad de cobre deseada en el producto final.

En el caso de que los componentes metálicos se depositen por impregnación, se puede utilizar como soporte la hidrotalcita sintetizada, o prefe-

rentemente, la hidrotalcita calcinada a una temperatura entre 350°C y 800°C durante un periodo entre 1 y 20 horas, y más preferentemente la hidrotalcita calcinada entre 400 y 600°C, durante un periodo entre 1 y 12 horas. La calcinación se lleva a cabo en presencia de aire y preferentemente en ausencia de CO<sub>2</sub>.

Cuando uno de los componentes metálicos se incorpora durante la etapa de síntesis, el segundo metal puede incorporarse por impregnación sobre la estructura de hidrotalcita o preferentemente sobre la estructura resultante de calcar la hidrotalcita de síntesis siguiendo las condiciones de calcinación descritas arriba.

En el caso de que todos los componentes metálicos se introdujeran durante la etapa de síntesis, el material resultante puede utilizarse como catalizador o preferentemente calcinarse según las condiciones descritas más arriba antes de ser utilizado como catalizador.

El material es adecuado para el tratamiento de aguas que contienen nitratos y nitritos, en particular para eliminar los nitratos presentes en aguas naturales. El catalizador en presencia de un agente reductor preferentemente hidrógeno o una fuente de hidrógeno como por ejemplo, hidrocarburos disueltos en nitrógeno, reduce los nitratos a nitrógeno, formando una cantidad mínima de amoníaco.

#### Ejemplos

A continuación se describirán algunos ejemplos de realización de la invención. En algunos de los ejemplos se hará referencia a los dibujos que forman parte integrante de la presente memoria descriptiva, y en los que

la figura 1 muestra la concentración de nitratos frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4;

la figura 2 muestra la concentración de nitritos frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4; y

la figura 3 muestra la concentración de amonio frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4.

#### Ejemplo 1

*Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita de relación Mg:Al = 3:1*

Se prepara 850 ml de una solución acuosa (A) de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 1.125 M en Mg(II) y 0.375 M en Al (III) y una solución acuosa (B): 3.375 M de NaOH y 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ambas se mezclan mientras se agitan vigorosamente y se mantiene el pH en 13.

A continuación se deja envejecer el precipitado durante 18 h a 80°C y se filtra y se lava hasta que el pH de las aguas de lavado es de 7. La muestra obtenida se calcina a 750°C, siendo el área BET de 178 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Una vez obtenida la hidrotalcita de relación Mg:Al = 3: 1 que va a ser empleada como soporte, se procede a la impregnación a volumen de poro de la cantidad de cobre necesaria para obtener un 1.5% en peso de cobre. Después de impregnada se seca y calcina a 500°C. Sobre la muestra calcinada

se deposita, por impregnación a volumen de poro, la cantidad de paladio necesaria para obtener un 5% en peso de Pd. Después se seca y calcina a 500°C.

#### Ejemplo 2

*Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita de relación Mg:Al = 4:1*

Seguendo el mismo procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1, se prepara un catalizador a partir de una disolución (A): 1.2 M en Mg(II) y 0.3 M en Al(III) y una disolución (B) acuosa 3.33 M de NaOH y 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Después de envejecer, filtrar, lavar y calcar de la forma descrita en el ejemplo 1 se obtiene un material con un área superficial de 165 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Una vez obtenida la hidrotalcita de relación Mg:Al 4: 1 que va a ser empleada como soporte, se procede tal como se ha descrito en el ejemplo 1 para conseguir sobre este soporte un 5% de Pd y un 1.5% de Cu.

#### Ejemplo 3

*Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita de relación Mg:Al:Cu = 2.4:1:0.034*

Se prepara 850 ml de una solución acuosa (A) de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.05 M en Mg(II), 0.435 M en Al (III) y 0.015 en Cu (II) y una solución acuosa (B): 3.435 M de NaOH y 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ambas se mezclan mientras se agitan vigorosamente y se mantiene el pH en 13.

A continuación se deja envejecer el precipitado durante 18 h a 80°C, se filtra y se lava hasta que el pH de las aguas de lavado es de 7. La muestra obtenida se calcina a 750°C, siendo el área BET de 170 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y el contenido de cobre de un 1.5% en peso.

Una vez obtenida la hidrotalcita Mg:Al:Cu, se procede a la impregnación a volumen de poro de la cantidad de paladio necesaria para obtener un 5% en peso de paladio. Después de impregnada se seca y calcina a 500°C.

#### Ejemplo 4

*Utilización del catalizador del ejemplo 1 para eliminar nitratos*

El catalizador del ejemplo 1 es utilizado para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos. El material es primero reducido en flujo de hidrógeno a 500°C durante 2 horas y posteriormente hidrogenado en fase líquida durante 60 minutos a temperatura ambiente. En este ejemplo se emplean 0,8 g de catalizador para intentar eliminar los nitratos presentes en 600 ml de una disolución con una concentración de nitratos de 90 mg/l. La reacción se deja transcurrir durante 2 horas observándose en las figuras 1, 2 y 3 la evolución en la concentración de nitratos, nitritos y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durante la reacción.

#### Ejemplo 5

*Utilización del catalizador del ejemplo 2 para eliminar nitratos*

El catalizador del ejemplo 2 es utilizado para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos, siguiendo el mismo proceso descrito en el ejemplo 4 y observándose los resultados obtenidos en las Figuras 1, 2 y 3.

**Ejemplo 6**

*Utilización del catalizador del ejemplo 3 para eliminar nitratos*

El catalizador del ejemplo 3 es utilizado para

evaluar su capacidad de eliminación de nitratos, siguiendo el mismo proceso descrito en el ejemplo 4 y observándose los resultados obtenidos en las Figuras 1, 2 y 3.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos, que comprende un soporte y al menos un metal noble y al menos un metal no noble, **caracterizado** porque el soporte, en forma elemental y anhídrico, tiene una composición correspondiente a la fórmula



en la que

X es al menos un metal noble;

Y es al menos un metal no noble;

Mg es magnesio;

Al es aluminio.

2. Un catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque Mg y Al forman una estructura de hidrotalcita.

3. Un catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el metal noble se selecciona entre Pd, Pt, Ru, Ir y Rh.

4. Un catalizador según la reivindicación 1 ó 3, **caracterizado** porque el metal noble está presente en forma de óxido de metal noble, en una proporción, referida al peso total del catalizador, de 0,1 a 30% en peso, preferentemente de 0,5 a 15% en peso.

5. Un catalizador según la reivindicación 1, 3 ó 4, **caracterizada** porque el metal noble es Pd.

6. Un catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el metal no noble se selecciona entre Cu, Sn, Zn, In, Ni, Ag, Fe o Co.

7. Un catalizador según la reivindicación 1 ó 6, **caracterizado** porque el metal no noble está presente en forma de óxido de metal no noble, en una proporción, referida al peso total del catalizador, de 0,05 a 10% en peso.

8. Un catalizador según la reivindicación 1, 6 ó 7, **caracterizada** porque el metal no noble es Cu.

9. Un catalizador según la reivindicación 2,

**caracterizado** porque los metales están incorporados a la estructura de hidrotalcita por impregnación.

10. Un catalizador según la reivindicación 2, **caracterizado** porque los metales han sido incorporados a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

11. Un catalizador según la reivindicación 2, **caracterizado** porque al menos un metal no noble ha sido incorporado a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita, y porque al menos un metal noble ha sido incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

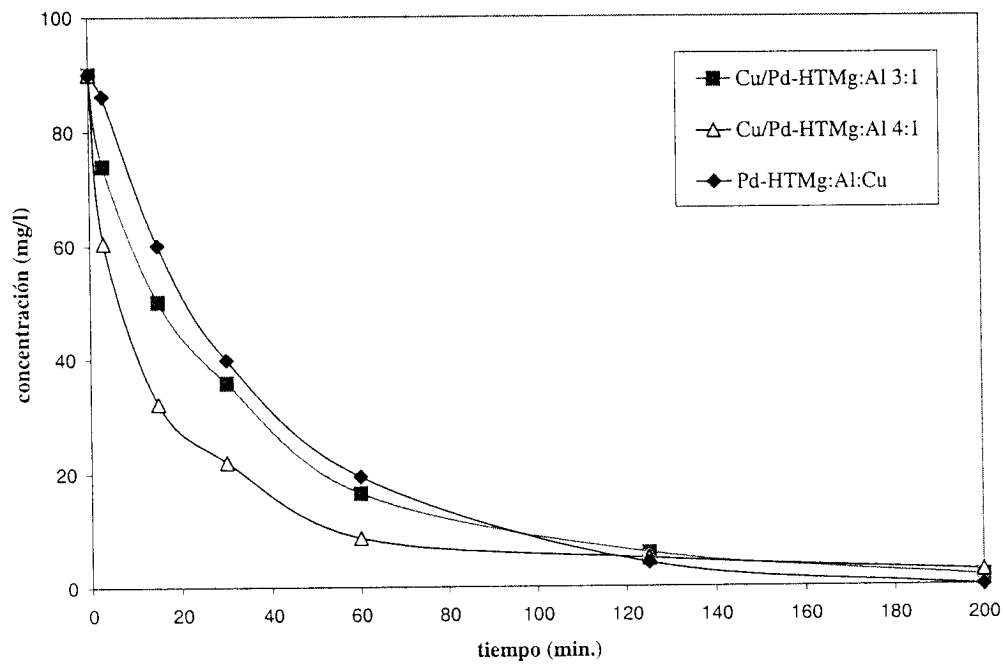
12. Un catalizador según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque Mg y Al están presentes en forma de óxidos de aluminio y magnesio obtenidos a partir de un precursor de hidrotalcita por calcinación en aire a temperaturas entre 350 y 800°C, durante un periodo entre 1 y 20 horas.

13. Un catalizador según la reivindicación 13, **caracterizado** porque al menos un metal no noble y al menos un metal noble, han sido incorporados a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

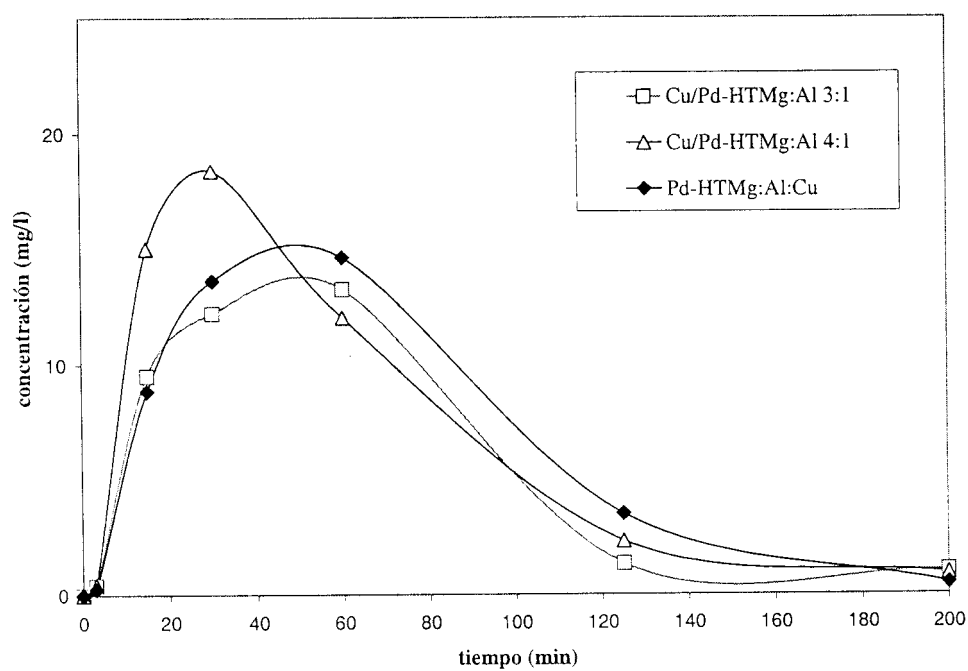
14. Un catalizador según la reivindicación 13, **caracterizado** porque al menos un metal no noble ha sido incorporado a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita para formar óxidos de Mg/Al/metal no noble, y porque al menos un metal noble ha sido incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

15. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en un procedimiento para eliminar nitratos en fase líquida, que comprende reducir los nitratos a nitrógeno empleando un agente reductor.

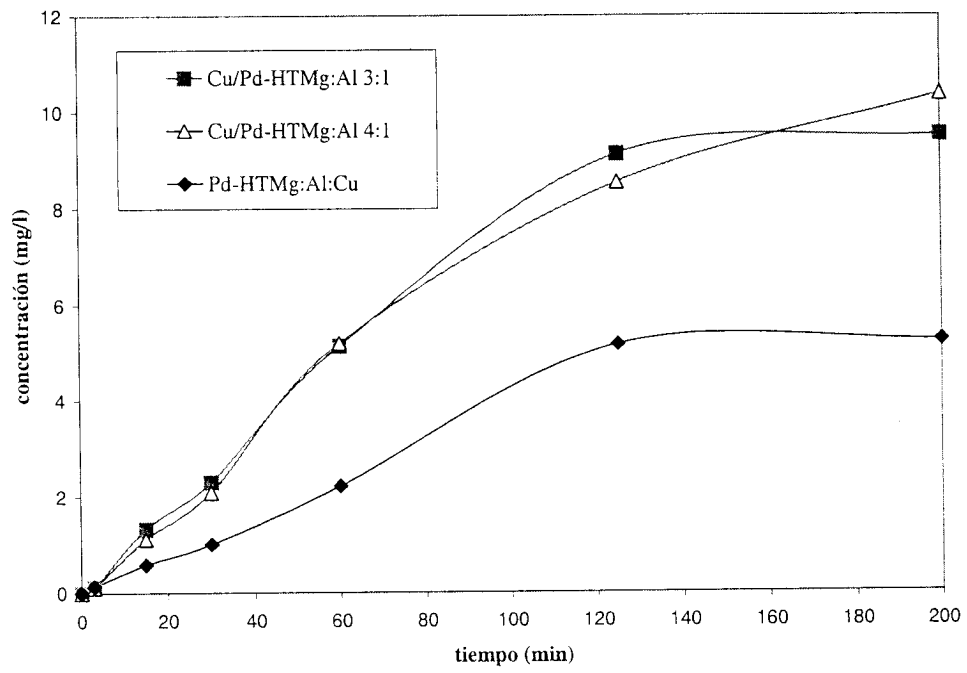
16. Uso de un catalizador según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el agente reductor se selecciona entre hidrógeno, ácido fórmico, hidrocarburos y combinaciones de los mismos.



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 186 547

② Nº de solicitud: 200101471

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.06.2001

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: B01J 23/89, C02F 1/70

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ES 2032087 T (SOLVAY UMWELTCHEMIE GMBH) 01.01.1993, página 2, líneas 31-54; página 3, fórmulas; página 5, líneas 29-40; página 7, líneas 42-43; reivindicaciones 26-29.	1-10,12, 15,16
Y	WO 0038832 A (DEN NORSKE STATS OLJESELSKAP A.S.) 06.07.2000, todo el documento.	1-10,12, 15,16
A		11,13,14
A	WO 9946039 A (DEN NORSKE STATS OLJESELSKAP A.S.) 16.09.1999, todo el documento.	1-4,6,7,9, 12
A	EP 476489 A (HALDOR TOPSOE A/S) 25.03.1992, tabla 3.	1-3,9,12

#### 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

27.03.2003

Examinador

Mª J. de Concepción Sánchez

Página

1/1