

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 438**

21 Número de solicitud: 201400533

51 Int. Cl.:

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C01F 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

02.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.05.2016

Fecha de la concesión:

07.02.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.02.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)
Carretera San Vicente del Raspeig s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**BUENO LÓPEZ, Agustín;
GUILLÉN HURTADO, Noelia y
GARCÍA GARCÍA, Avelina**

54 Título: **Nanopartículas de ceria y praseodimia para la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un compuesto de fórmula general $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ caracterizado porque comprende un tamaño de partícula menor de 9 nm y un área superficial mayor de 90 m²/g. La presente invención se refiere también al uso del compuesto para la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas emitidas por motores diesel y al procedimiento de microemulsión inversa para la obtención del compuesto de la presente invención.

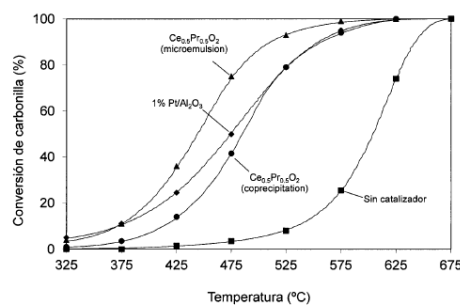


Figura 1

ES 2 569 438 B1

DESCRIPCIÓN

Nanopartículas de ceria y praseodimia para la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas.

5

Campo de la invención

La presente invención se encuadra en el campo de los catalizadores, y más particularmente se refiere a un catalizador consistente en nanopartículas de un óxido mixto de cerio y praseodimio de elevada área superficial, para la combustión de carbonilla emitida por motores diésel.

10

Estado de la técnica anterior

Durante los últimos años se han llevado a cabo importantes esfuerzos científicos y técnicos con el fin de desarrollar un sistema para eliminar las partículas de carbón (carbonilla/hollín) emitidas por motores diésel, ya que estas partículas son responsables de severos problemas medioambientales y de salud. Estos sistemas suelen consistir en un filtro colocado en el escape, donde se retienen las partículas, y normalmente se emplea un catalizador para disminuir la temperatura de combustión de las partículas retenidas.

15

20

Uno de los principales problemas de estos sistemas catalíticos, a diferencia de otros destinados a eliminar contaminantes en fase gas, es el mal contacto entre las partículas sólidas de carbón retenidas en el filtro y las partículas sólidas de catalizador, lo que dificulta considerablemente la actuación del catalizador. Se han propuesto diferentes estrategias para resolver este problema. Una consiste en impregnar el filtro con un catalizador de bajo punto de fusión, como por ejemplo una sal eutéctica ($\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, por ejemplo) (A. Setiabudi, N. K. Allaart, M. Makkee, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B 2005, 60, 233-243) o un compuesto alcalino (una sal de potasio). Este tipo de catalizadores se funde debido a la temperatura del gas de escape y, una vez líquidos, se mejora considerablemente el contacto con las partículas carbonosas. Desafortunadamente, este tipo de catalizadores se evaporan progresivamente por lo que no son aplicables en la práctica. Otros catalizadores que son muy activos para esta aplicación son los que contienen osmio, iridio o rutenio, pero tampoco tienen interés práctico ya que forman óxidos volátiles.

25

30

La empresa Johnson Matthey encontró una solución al problema y su sistema está siendo utilizado comercialmente hoy en día. El sistema consiste en colocar un catalizador de oxidación, generalmente de platino, antes del filtro de partículas. El catalizador de platino oxida el NO emitido por el motor a NO_2 , y se aprovecha la elevada capacidad de oxidación del NO_2 para iniciar la combustión de la carbonilla. Esta estrategia resuelve el problema del mal contacto entre las partículas de catalizador y carbonilla empleando el elevado poder oxidante del NO_2 , que es mucho mayor al del resto de gases oxidantes presentes en el escape (principalmente NO y O_2) (US4902487).

35

40

Los catalizadores de platino son los más activos que se conocen hasta la fecha para la combustión de carbonilla en condiciones reales, pero se están buscando otros catalizadores alternativos para tratar de mejorar la actividad y disminuir el precio. Los óxidos de cerio, y especialmente los óxidos mixtos cerio-praseodimio, son unos de los catalizadores alternativos más prometedores, ya que son capaces de generar especies de oxígeno altamente reactivas. Estas especies de oxígeno se generan mediante intercambio de átomos de oxígeno entre el óxido de cerio y las moléculas de gas que contienen oxígeno.

45

50

La solicitud de patente WO98042437 se refiere a la preparación de óxidos mixtos de cerio y praseodimio mediante ce-precipitación y al uso de los mismos para la oxidación de NO y CO, con una aplicación directa en motores de gasolina.

- 5 La solicitud de patente WO2012143587 describe un sistema catalítico, obtenido mediante ce-precipitación, para la combustión de compuestos orgánicos volátiles clorados.

Hasta la fecha, se han conseguido distintos materiales con una composición parecida, por ejemplo: en S. Imamura, J.-ichi Tadani, Y. Saito, Y. Okamoto, H. Jindai, C. Kaito, Appl. Catal. A 2000, 201, 121-127 se obtiene mediante ce-precipitación con amoníaco, $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ y $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ con un área superficial de 35 y 20 m^2/g respectivamente; en S. Bernal, G. Blanco, M. A. Cauqui, A. Martín, J. M. Pintado, A. Galtayries, R. Sporcken, Surf. Interface Anal. 2000, 30, 85-89 se consigue un área superficial de 40 m^2/g para $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ también preparado mediante ce-precipitación con amoníaco; en L. H. Reddy, G. K. Reddy, D. Devaiah, B. M. Reddy, Appl. Catal. A 2012, 445, 297-305 se obtiene un área superficial de 48 m^2/g para $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ preparado mediante combustión en disolución asistida por microondas y en G.-Q. Xie, M.-F. Luo, M. He, P. Fang, J.-M. Ma, Y.-F. Ying, Z.-L. Yan. J. Nanopar. Res. 2007, 9, 471-478 se consigue un área superficial de 92 m^2/g para $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ preparado mediante co-precipitación de citratos. La mayor área superficial conseguida para un óxido mixto de cerio y praseodimio es 150 m^2/g para $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ preparado mediante un método hidrotérmico que incluye surfactantes, pero esta área disminuye considerablemente (90 m^2/g para $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$) para óxidos mixtos con mayor proporción de praseodimio (S. Somacescu, V. Parvulescu, J. M. Calderon-Moreno, S.-H. Suh, P. Osiceanu, B.-L. Su, J. Nanopart. Res. 2012, 14, 885-902).

- 25 Se hace necesario a la luz de lo anteriormente expuesto conseguir preparar materiales que mejoren la actividad de los catalizadores de platino, reduciendo el coste, que sean más activos que los catalizadores comerciales de platino usados habitualmente en el escape de motores diésel y que otros catalizadores de similar composición (óxidos de cerio dopados) pero preparados por otros métodos que no permiten obtener nanopartículas tan pequeñas y áreas superficiales tan elevadas.

Descripción de la invención

- 35 Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula general (1), (de aquí en adelante compuesto de la presente invención)



- 40 que comprende un tamaño de partícula menor de 9 nm y un área superficial mayor de 90 m^2/g .

En una realización en particular, el compuesto de la presente invención comprende un tamaño de partícula de 7 nm.

- 45 En una realización en particular, el compuesto de la presente invención presenta un área superficial de 125 m^2/g .

- 50 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de microemulsión inversa (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) para la obtención del compuesto de la presente invención que comprende los siguientes pasos:

a) disolver en agua los precursores de cerio y praseodimio

b) emulsionar las disoluciones acuosas obtenidas en el paso a) con n-heptano, con un surfactante y un co-surfactante

5

c) emulsionar una base, con n-heptano, con un surfactante y un co-surfactante

d) mezclar la emulsión de la etapa b) y la emulsión de la etapa c)

10 e) centrifugación y separación del sólido obtenido

f) calcinación del sólido.

15 En una realización en particular, los precursores de cerio y praseodimio son seleccionados de entre cualquier sal de cerio o praseodimio, respectivamente, incluyendo los nitratos, halogenuros, sulfatos, acetatos, entre otras sales, todas ellas anhidras o hidratadas y con la posibilidad o no de incluir otros cationes, como por ejemplo amonio. Más en particular, los precursores de cerio y praseodimio son nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de praseodimio ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

20

Más en particular, el surfactante y co-surfactante de las etapas b) y e) son surfactantes no iónicos, iguales o diferentes.

Más en particular, la base de la etapa c) es hidróxido de tetrametilamonio.

25

Más en particular, la etapa f) de calcinación se realiza a una temperatura mayor a 400°C , más en particular a 500°C , durante más de 30 minutos, más en particular, durante 1 hora.

30 En otro aspecto de la presente invención se refiere a un óxido mixto de Cerio y Praseodimio obtenido por el procedimiento de la presente invención.

En otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del compuesto de la presente invención para la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas emitidas por motores diésel.

35 **Descripción de las figuras**

40 La figura 1 muestra las curvas de combustión de carbonilla en una corriente que simula el escape de un motor diésel ($500 \text{ ppm NO} + 5\% \text{ O}_2 \text{ en N}_2$; 30000 h^{-1}), obtenidas sin utilizar catalizador, empleando un catalizador comercial de platino (1% de Pt en alúmina, suministrado por Sigma-Aldrich), un catalizador de cerio y praseodimio preparado mediante un método convencional de co-precipitación y un catalizador de cerio y praseodimio de similar composición pero preparado mediante el método de microemulsión inversa. Las mezclas carbonilla-catalizador se han preparado mediante contacto débil, simulando las condiciones de un filtro real.

45

La figura 2 muestra la relación entre la combustión catalítica de carbonilla (en las condiciones descritas en la Figura 1) y el tamaño de partícula/área de catalizadores de ceria dopada con zirconio o praseodimio. Todos los catalizadores están calcinados a 500°C , excepto donde se indique lo contrario.

50

Descripción detallada de la invención

Los catalizadores de cerio y praseodimio de elevada área superficial descritos en la presente invención se han preparado mediante un método de microemulsión inversa. Se emplearon como precursores comerciales de cerio y praseodimio los nitratos $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%) y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%), respectivamente.

Las etapas del procedimiento de preparación mediante microemulsión inversa, utilizado para la obtención del catalizador, son:

- 10 - Disolución en agua de las cantidades necesarias de cada precursor ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%) y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%)) para obtener la relación cerio/praseodimio deseada. Más concretamente, para sintetizar 2 g de catalizador $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$ se pesaron 2,6 g tanto de la sal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como de la sal $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron ambas cantidades de sales de forma conjunta en 20 ml de agua destilada.
- 15 - Preparación de una emulsión mezclando la disolución acuosa anterior bajo agitación vigorosa con 114 g de n-heptano, 37 g de Triton X-100 como surfactante y 29 g de hexanol como co-surfactante.
- 20 - Preparación de una segunda emulsión utilizando las mismas cantidades de n- heptano, Triton X-100 y hexanol que las empleadas en la emulsión anterior, pero con la diferencia que en esta segunda emulsión se sustituye la disolución acuosa de los precursores de cerio y praseodimio por una disolución acuosa de un componente básico, en una realización preferente de la invención el componente básico o base puede ser hidróxido de tetrametilamonio (TMAH, $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$). Más concretamente, para la síntesis de 2 g de catalizador $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$ se pesaron 6,8 g de TMAH, los cuáles se disolvieron en 20 ml de agua destilada.
- 25 - Mezclado de ambas emulsiones mediante agitación vigorosa durante 24 horas. Es la emulsión que contiene el componente básico la que se añade sobre la emulsión que contiene los precursores de cerio y praseodimio.
- 30 - Centrifugación a 3000 rev/min durante 6 minutos y separación por decantación del sólido obtenido.
- 35 - Lavado con etanol, recuperando el sólido de nuevo por centrifugación (3000 rev/min, 6 min) y secado a 110°C.
- 40 - Calcinación del sólido a una temperatura mayor de 400°C, preferentemente a 500°C durante más de 30 minutos, preferentemente durante 1 h.

Adicionalmente, y con fines comparativos, se han preparado catalizadores de similar composición por otros métodos más convencionales. Se han preparado catalizadores mediante el método de co-precipitación, consistente en disolver en agua los precursores de los cationes metálicos deseados y añadir amoniaco gota a gota hasta que precipita completamente el sólido. A continuación los sólidos se filtran, lavan, secan a 110°C y calcinan a 500°C durante 1 h. También se han preparado catalizadores de referencia mediante calcinación de nitratos. Este método consiste en hacer una mezcla íntima de los precursores deseados en un mortero y calcinarla a 500°C durante 1 h.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor cilíndrico de cuarzo conectado a analizadores específicos de gases NDIR-UV para CO, CO₂, NO, NO₂, y O₂. Se mezclaron 20 mg de carbonilla modelo y 80 mg del catalizador seleccionado mezclados mediante el método denominado de "contacto débil" y se diluyeron con carburo de silicio para disminuir la caída de presión y favorecer la transferencia de energía. La mezcla de gases contiene 500 ppm NO_x + 5 % O₂ en N₂, y un caudal de 500 ml/min (Gas Hourly Space Velocity = 30,000 h⁻¹). La carbonilla modelo empleada es un negro de carbón comercial de Evonik-Degussa GmbH (Printex U).

Para la estimación del tamaño de partícula de los catalizadores, se realizaron isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C en un equipo volumétrico automático Autosorb-6 (de Quantachrome). Esta técnica de adsorción permite determinar el área superficial de un sólido mediante adsorción selectiva de una monocapa de moléculas de N₂ en la superficie del sólido a la temperatura indicada. Antes de hacer las medidas de adsorción de N₂, los catalizadores se desgasificaron a 250°C durante 4 horas en vacío para eliminar de la superficie del sólido las especies adsorbidas (principalmente dióxido de carbono y agua). A partir de las isotermas de adsorción se determinaron las áreas superficiales BET y, a partir de dichas áreas, se determina el tamaño medio de las partículas asumiendo geometría esférica de las partículas y una densidad de 7,135 g/cm³. Para el caso de óxidos mixtos como los descritos en la presente invención, este método de estimación del tamaño de partículas basado en la adsorción superficial de N₂ es mucho más preciso que los habituales basados en medidas de difracción de Rayos X (ecuaciones de Scherrer o Williamson-Hall, por ejemplo), ya que la gran cantidad de defectos cristalinos que tienen estos óxidos mixtos imposibilita la estimación de los tamaños a partir de los difractogramas.

La figura 1 muestra, a modo de ejemplo, las curvas de combustión de carbonilla obtenidas en una corriente de gases que simula el escape de un motor diésel (con NO_x + O₂ + N₂) sin utilizar catalizador y empleando un catalizador comercial de platino, un catalizador de cerio y praseodimio preparado mediante un método convencional de co-precipitación y un catalizador de cerio y praseodimio de similar composición pero preparado mediante el método de microemulsión inversa descrito en la presente invención. El novedoso catalizador que se desea proteger mediante patente (denominado Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ (microemulsión) en la figura 1) es más activo que el catalizador comercial de referencia Pt/Al₂O₃. El catalizador preparado en esta invención es el más activo descrito en la literatura entre los que se han probado en condiciones de reacción realistas (presencia de NO_x y contacto pobre carbonilla-catalizador), si se descartan los catalizadores inestables que forman compuestos volátiles.

Para dar una visión comparativa más global de la elevada actividad de los catalizadores preparados mediante el procedimiento descrito en esta patente, en la Tabla 1 se incluye el parámetro T50% para catalizadores de diversa naturaleza, que es la temperatura necesaria para quemar el 50% de la carbonilla en experimentos similares a los mostrados en la figura 1.

Tabla 1. Comparación de catalizadores de diferente naturaleza probados para la combustión de carbonilla en condiciones realistas (similares a las descritas en la figura 1)

Catalizador ^[a]	T50% (°C) ^[b]
Sin catalizador	607
MnO	601
MnO ₂	597
ZrO ₂	592
TiO ₂	593
CoAl ₂ O ₄ espinela	563
Cu/hectorita	560
Mn ₃ O ₄	510
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O ₂ (coprecipitación)	502
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ (comercial)	488
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ (microemulsión)	484
Ce _{0.5} Pr _{0.5} O ₂ (coprecipitación)	484
Criptomelano	481
1% Pt/CoAl ₂ O ₄	478
1% Pt/Al ₂ O ₃ (comercial)	475
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O ₂ (microemulsión)	459
Ce _{0.5} Pr _{0.5} O ₂ (microemulsión)	444

^[a] En los casos en los que se ha considerado relevante se indica entre paréntesis el método de preparación o si se trata de un catalizador comercial.

5

^[b] temperatura necesaria para quemar el 50% de la carbonilla.

En general, los catalizadores de cerio dopado tanto con zirconio como con praseodimio presentan una actividad elevada, pero la actividad de los catalizadores de platino sólo se supera con los catalizadores de cerio y praseodimio preparados mediante el método de microemulsión inversa descrito en esta invención.

10

La elevada actividad de los catalizadores de cerio y praseodimio desarrollados en esta invención se debe a dos cosas. Por un lado, a que los óxidos mixtos de cerio y praseodimio presentan una elevada actividad intrínseca debido a que son capaces de producir una elevada cantidad de oxígeno activo y, por otro, a que tienen un tamaño de partícula muy pequeño y un área superficial elevada. Esto es un requisito imprescindible ya que favorece el contacto con las partículas de carbonilla y, por lo tanto, la transferencia del oxígeno activo desde el catalizador hasta la carbonilla. Esto se pone en evidencia en la figura 2, donde se representa el parámetro T50% frente al tamaño de partícula de catalizadores de cerio dopados con zirconio o praseodimio. Las composiciones seleccionadas para las dos series de catalizadores son las más activas para óxidos mixtos cerio-zirconio (con 20% molar de zirconio) y cerio-praseodimio (con 50% molar de praseodimio) de acuerdo a estudios previos. Los distintos catalizadores de cada serie se han preparado mediante diferentes métodos de síntesis (calcinación de una mezcla de nitratos, co-precipitación con amoníaco y microemulsión inversa, siendo todos calcinados en similares condiciones a 500°C). También se ha incluido un catalizador ceria-zirconia comercial (de Rhodia) calcinado a 500 u 800°C.

15

20

25

Tal y como se observa en la figura 2 la actividad catalítica del catalizador comercial de platino sólo se mejora con óxidos mixtos de cerio y praseodimio de elevada área superficial, preparados mediante el método de microemulsión inversa.

30

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula general (1)

5



caracterizado porque comprende un tamaño de partícula menor de 9 nm y un área superficial mayor de 90 m²/g.

10 2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el tamaño de partícula es de 7 nm.

15 3. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que presenta un área superficial de 125 m²/g.

15 4. Procedimiento de microemulsión inversa para la obtención de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** por que comprende los siguientes pasos:

20 a) disolver en agua los precursores de cerio y praseodimio

20 b) emulsionar las disoluciones acuosas obtenidas en el paso a) con n-heptano, con un surfactante y un co-surfactante

25 c) emulsionar una base, con n-heptano, con un surfactante y un co-surfactante

25 d) mezclar la emulsión de la etapa b) y la emulsión de la etapa c)

e) centrifugación, separación del sólido obtenido y lavado del mismo

30 f) calcinación del sólido obtenido en la etapa e).

35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** por que los precursores de cerio y praseodimio son seleccionados de entre cualquier sal de cerio o praseodimio, respectivamente, incluyendo los nitratos, halogenuros, sulfatos, acetatos, entre otras sales, todas ellas anhidras o hidratadas y con la posibilidad o no de incluir otros cationes, como por ejemplo amonio.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** por que los precursores de cerio y praseodimio son nitrato de cerio, Ce(NO₃)₃·6H₂O y nitrato de praseodimio Pr(NO₃)₃·6H₂O.

40 7. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** por que el surfactante y co-surfactante de las etapas b) y c) son surfactantes no iónicos.

45 8. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** por que la base de la etapa c) es hidróxido de tetrametilamonio.

9. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** por que la etapa f) de calcinación se realiza a una temperatura mayor de 400°C durante más de 30 minutos.

50 10. Óxido mixto de Cerio y Praseodimio obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-9.

11. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, para la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas emitidas por motores diésel.

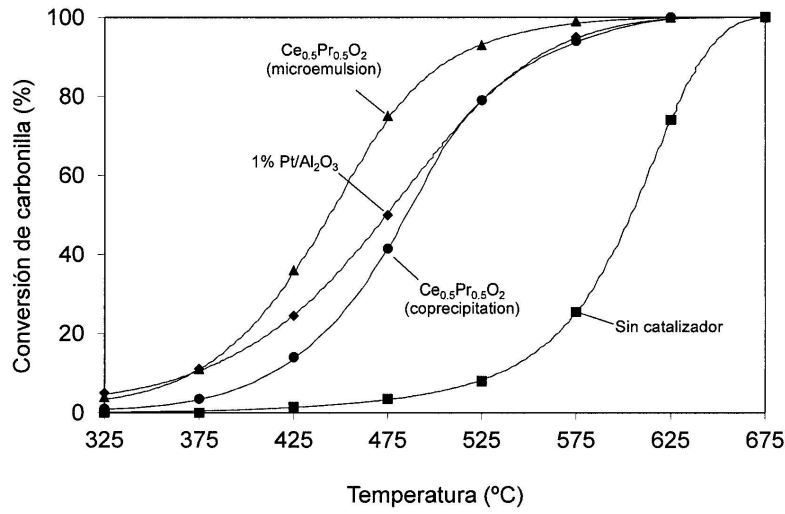


Figura 1

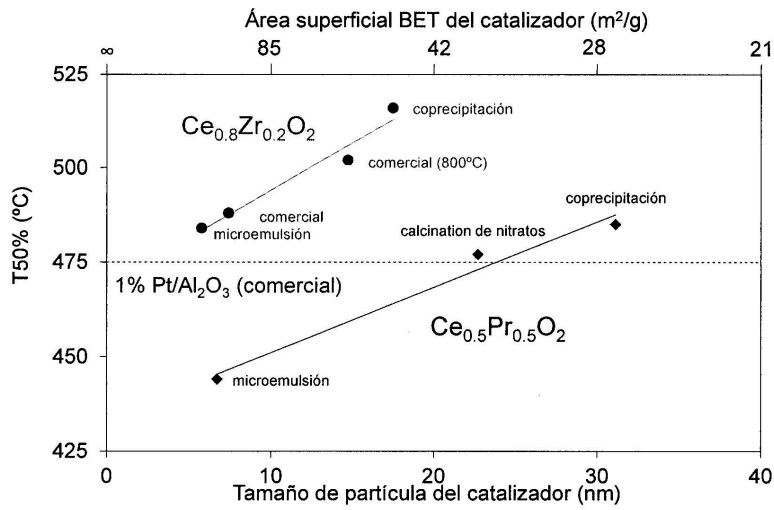


Figura 2



- ②① N.º solicitud: 201400533
②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.07.2014
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	M. VALENCIA et al., Evidences of the Cerium Oxide-Catalysed DPF Regeneration in a Real Diesel Engine Exhaust, Topics in Catalysis Mayo 2013, Volumen 56, Issue 1-8, pp 452-456.	1-11
Y	MALGORZATA A. MALECKA et al. Structure evolution of nanocrystalline CeO ₂ and CeLnO _x mixed oxides (Ln = Pr, Tb, Lu) in O ₂ and H ₂ atmosphere and their catalytic activity in soot combustion. Applied Catalysis B: Environmental Volumen 74, Issues 3–4, 31 Julio 2007, Páginas 290-298.	1-11
A	IDRISS ATRIBAK et al., Contributions of surface and bulk heterogeneities to the NO oxidation activities of ceria–zirconia catalysts with composition Ce _{0.76} Zr _{0.24} O ₂ prepared by different methods. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010. Volumen 12, pp 13770-13779.	1-11

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
13.03.2015

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/10 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

C01F1/00 (2006.01)

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

B01J, C01F

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.03.2015

Declaración

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

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	M. VALENCIA et al., Evidences of the Cerium Oxide-Catalysed DPF Regeneration in a Real Diesel Engine Exhaust, Topics in Catalysis Mayo 2013, Volumen 56, Issue 1-8, pp 452-456.	28.02.2013
D02	MALGORZATA A. MALECKA et al. Structure evolution of nanocrystalline CeO ₂ and CeLnO _x mixed oxides (Ln = Pr, Tb, Lu) in O ₂ and H ₂ atmosphere and their catalytic activity in soot combustion. Applied Catalysis B: Environmental Volumen 74, Issues 3-4, 31 Julio 2007, Páginas 290-298.	06.03.2007
D03	IDRISS ATRIBAK et al., Contributions of surface and bulk heterogeneities to the NO oxidation activities of ceria-zirconia catalysts with composition Ce _{0.76} Zr _{0.24} O ₂ prepared by different methods. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010.Volumen 12, pp 13770-13779.	17.09.2010

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

La solicitud se refiere a un compuesto de fórmula Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ con un tamaño de partícula menor a 9 nm y un área superficial mayor a 90 m²/g así como al procedimiento para obtener dicho compuesto que genéricamente se denomina microemulsión inversa. Presenta la ventaja de producir un material con especial actividad como catalizador en la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas.

D01 refiere la evidencia de que el óxido mixto Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ es la mejor fase a base de ceria con vistas a la combustión de carbonilla. Dicho óxido mixto se preparó mediante la calcinación a 500 °C de dos soportes distintos impregnados de una disolución de nitratos de Ce y Pr. Lógicamente, por el modo de preparación no es posible ni se proporcionan datos acerca del tamaño de grano y del área superficial del óxido mixto formado sobre el propio soporte del catalizador.

D02 refiere la preparación de óxidos mixtos de Cerio y Lantánidos entre los que está también el Pr. Concretamente, se prepara mediante el procedimiento de microemulsión inversa un óxido mixto de CePrO_x, entre otros, teniendo un ratio atómico Ce/Pr=5/1. Se comprueba que dicha preparación conduce a nanopartículas de 4 a 5 nm. Entre las conclusiones se destaca que la temperatura para la conversión de la mitad T50% es especialmente baja, concretamente 492 °C.

D03 refiere la preparación de óxidos mixtos de Cerio y Zirconio por diferentes procedimientos entre los que se encuentra la microemulsión inversa. De los resultados tanto de BET como de tamaño de grano se confirman las ventajas de la microemulsión inversa a la hora de obtener altos resultados para BET y bajos tamaños de partícula en el óxido mixto resultante. Concretamente en la tabla 1, a la microemulsión inversa le corresponden precisamente el valor de BET más alto y el menor tamaño de grano lo que conduce a proponer que en general, en este tipo de óxidos mixtos, a mayor BET, menor tamaño de las nanopartículas.

La reivindicación 1 se refiere al óxido mixto Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ con un tamaño de partícula menor a 9 nm y un área superficial mayor a m²/g. La diferencia entre la invención de la solicitud y D01, considerado como el estado de la técnica más cercano, está en que D01 se referencia preparación del óxido mixto por otro procedimiento. El efecto técnico que se consigue la diferencia que propone la solicitud está en la obtención de tamaños de partícula inferiores junto con altos valores de las áreas superficiales. Por consiguiente el problema técnico objetivo al que se quiere dar solución es la obtención de una mayor eficiencia en la combustión de carbonilla del óxido mixto Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ mediante la consecución de un menor tamaño de partícula y una gran área superficial. Evidentemente dicho problema es conocido para el experto en el campo técnico como así lo muestran las publicaciones D01, D02 y D03. Por lo anterior, el experto en el campo técnico resolvería dicho problema aplicando el procedimiento conocido de la microemulsión inversa en la fabricación del Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂; procedimiento que ya ha mostrado sus bondades cuando el óxido mixto presenta un ratio de Ce/Pr=5/1. En consecuencia la reivindicación 1 no tiene actividad inventiva.

Las reivindicaciones 2 y 3 referentes a un tamaño de partícula inferior a 7 nm y a un área superficial de 125 m²/g también carecen de actividad inventiva por los mismos motivos anteriormente expuestos, es decir, que el experto en el campo técnico aplicaría las soluciones conocidas en el campo técnico a los problemas conocidos en el campo técnico.

La reivindicación 4 referente al procedimiento de microemulsión inversa aplicado en preparar el Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ también carece de actividad inventiva ya que el experto en el campo técnico lo conocería y lo aplicaría en la preparación de dicho óxido mixto en busca de una mayor eficiencia en la combustión de la carbonilla.

Por otro lado, las reivindicaciones 5 y 6 son opciones evidentes para el experto en el campo técnico referentes a las distintas sales solubles precursoras el óxido mixto que se prepara mediante el procedimiento de microemulsión inversa y, por tanto, carecen de actividad inventiva.

Las reivindicaciones 7, 8 y 9 recogen opciones de los surfactantes, la base y la temperatura de calcinación ya recogidas en las publicaciones del estado de la técnica que refieren la técnica de la microemulsión inversa para producir otros óxidos mixtos de cerio. El experto en el campo técnico conocería de dichas opciones y las seleccionaría para aplicarlas en la preparación del $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_2$ con lo dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva.

Así mismo, la reivindicación 10 relativa al óxido mixto de cerio y praseodimio obtenido del procedimiento tampoco tendrá actividad inventiva, como tampoco la tienen las reivindicaciones de las que depende, ni tampoco la tiene la reivindicación 1 a la que equivale.

Finalmente, la reivindicación 11 referente al uso del compuesto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_2$ para la combustión de carbonilla procedente del escape de los motores diésel tampoco cuenta con actividad inventiva dado que dicha aplicación está claramente recogida en los documentos más próximos del estado de la técnica que son conocidos del experto en el campo técnico, quien los aplicaría, obteniendo con ello la invención que recoge esta reivindicación.

En consecuencia, el conjunto de las reivindicaciones 1 a 11 de la solicitud carece de actividad inventiva según el artículo 8 de la Ley 11/1986 de Patentes.