

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 324**

51 Int. Cl.:

B01J 37/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2012 PCT/EP2012/002543**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12171656**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2012 E 12729870 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2720794**

54 Título: **Materiales porosos a base de óxidos mixtos metálicos, así como su preparación y uso**

30 Prioridad:

17.06.2011 DE 102011105196

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.05.2019

73 Titular/es:

**BLÜCHER GMBH (100.0%)
 Mettmanner Strasse 25
 40699 Erkrath, DE**

72 Inventor/es:

**GLÄSER, ROGER;
 LUTECKI, MICHAEL;
 WITH, PATRICK;
 HEINRICH, ASTRID;
 FICHTNER, SVEN y
 BÖHRINGER, BERTRAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 324 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales porosos a base de óxidos mixtos metálicos, así como su preparación y uso

La presente invención se refiere al sector técnico de materiales porosos, en particular materiales porosos autoportantes a base de óxidos mixtos de metales, así como a su preparación y uso.

5 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí mediante métodos de plantilla (síntesis de plantilla), así como a los materiales porosos en partículas obtenibles de este modo y a su uso, en particular para el sector de la catálisis, el tratamiento de gases de escape, la aplicación en sensores de gas o la aplicación en celdas de combustible.

10 La aplicación de sistemas de óxidos metálicos es extremadamente variada: los óxidos de metales encuentran uso, en particular, como catalizadores o soportes de catalizadores para las más diversas aplicaciones, pero también en otros sectores tales como, por ejemplo, en la tecnología de celdas de combustibles, en sensores de gas, en el tratamiento catalítico de gases de escape, o similares.

15 En muchos sectores, los requisitos son de tal complejidad que los óxidos de metales de elementos o bien metales individuales no pueden cumplir las misiones allí planteadas, de modo que existe una demanda de óxidos de metales de diferentes metales distintos o bien de óxidos mixtos metálicos a base de diferentes metales. Por lo tanto, no han faltado intentos de proporcionar materiales a base de óxidos mixtos metálicos de metales diferentes entre sí.

20 Un método conocido del estado de la técnica consiste en proporcionar los óxidos mixtos de metales en cuestión o bien la mezcla de diferentes óxidos de metales sobre un soporte inerte (p. ej., óxido de aluminio, óxido de silicio, carbón activo, etc.), lo cual puede tener lugar, en particular, mediante la impregnación del soporte en cuestión con una solución o dispersión salina correspondiente de los iones de metales en cuestión, seguido de una posterior oxidación de las sales de metales para dar los óxidos de metales en cuestión. El inconveniente de este método es, no obstante, que los óxidos de metales en cuestión no están configurados de modo autoportante, sino que solo se presentan sobre un soporte correspondiente, de modo que se pierde una parte nada desconsiderable de la superficie específica. También, la actividad catalítica de sistemas de este tipo no es siempre óptima, dado que las superficies de contacto o bien superficies con los óxidos de metales en cuestión no son libremente accesibles de forma directa.

25 Además de ello, en el estado de la técnica existen métodos de precipitación, en los que los óxidos de metales en cuestión precipitan a partir de soluciones de correspondientes sales precursoras de los metales. Eventualmente entonces, después de la separación de las partículas precipitadas, puede agregarse un tratamiento térmico. En el caso de este método se obtienen sin embargo, la mayoría de las veces, solo polvos amorfos con una pequeña superficie específica y un bajo volumen de poros específico.

30 Además de ello, en el estado de la técnica se intentó también preparar mezclas de este tipo de óxidos de metales o bien óxidos mixtos de metales mediante el método de plantilla, en donde los productos obtenidos no siempre presentan, sin embargo, superficies específicas suficientemente elevadas y volúmenes de poros específicos suficientemente grandes. Tampoco la estabilidad mecánica de los productos obtenidos es siempre suficiente. También el grado de cristalinidad alcanzado no siempre corresponde a los requisitos deseados.

La publicación científica conforme a *Dong et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, páginas 4976-4977* se refiere a un procedimiento para la preparación de óxidos de metales porosos y fosfatos utilizando carbón esférico.

35 Además, la publicación científica conforme a *Crocker M. et al., J. Mater. Sci., 2007, 42, páginas 3454 a 3464* se refiere a la preparación de óxidos mixtos mediante impregnación de un carbón activo con una solución acuosa de las sales correspondiente y subsiguiente calcinación para la separación del material de la matriz en forma de carbón activo.

40 Además de ello, la oposición DE 102 26 131 A1 se refiere a materiales que durante su preparación se calientan a una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de trabajo posterior.

Además, la publicación científica conforme a *Schüth F., Angw. Chem. Int. Ed. 2003, 42, páginas 3604 a 3622* se refiere a un artículo revisado sobre el uso de endoplantillas y exoplantillas para la creación de materiales inorgánicos que han de presentar la forma de la plantilla.

45 La publicación científica conforme a *Schattka J. H. et al., Chem. Mater., 2002, 14, páginas 5103 a 5108* se refiere a estructuras de óxidos mixtos porosas que han de prepararse utilizando un gel polimérico como material de la matriz.

Además, el documento EP 1 063 002 A2 se refiere a un catalizador para la separación de compuestos organohalogenados a base de dióxido de titanio y dióxido de vanadio, el cual presenta una distribución bimodal de los poros.

Finalmente, la publicación científica conforme a *With P. et al., Chem. Eng. Technol., 2010, 33, páginas 1712 a 1716*

se refiere a la preparación de partículas de zirconio con una síntesis de combinada de exoplantilla y endoplantilla, utilizando carbón activo como exoplantilla.

5 Por lo tanto, una misión de la presente invención es proporcionar materiales porosos a base de óxidos mixtos metálicos y un correspondiente procedimiento de preparación, en donde se eviten al menos ampliamente o bien al menos se reduzcan los inconvenientes precedentemente mencionados del estado de la técnica.

10 En particular, en el marco de la presente invención se han de proporcionar materiales porosos a base de óxidos mixtos metálicos, en particular óxidos mixtos de al menos dos metales diferentes entre sí, que dispongan de una superficie específica (BET) suficientemente elevada y un volumen de poros específico suficientemente grande, simultáneamente con una estabilidad mecánica buena. Además de ello, los materiales porosos en cuestión deben estar configurados de modo autoportante, es decir, se han de contentar sin un sistema de soporte adicional. Además, se han de poder alcanzar morfologías de las partículas controlables y/o distribuciones de los diámetros de partículas controlables, en particular homogéneas.

15 Como ha encontrado ahora sorprendentemente la solicitante, se consigue, de un modo no esperado, proporcionar materiales porosos de este tipo a base de óxidos mixtos metálicos con las propiedades antes mencionadas mediante un método de plantilla (es decir, síntesis de plantilla), pasando a emplearse en el marco de la presente invención como plantilla un carbón activo en partículas.

20 Para la solución del problema precedentemente mencionado, la presente invención propone, por consiguiente - de acuerdo con un **primer** aspecto de la presente invención - un procedimiento para la preparación de materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí mediante el método de plantilla (síntesis de plantilla) conforme a la reivindicación 1. Otras ejecuciones particularmente ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones de procedimiento respectivas.

25 Otro objeto de la presente invención son - conforme a un segundo aspecto de la presente invención - los materiales porosos en partículas obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí conforme a la reivindicación 9. Otras ejecuciones particularmente ventajosas de los materiales porosos de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones subordinadas respectivas.

30 Finalmente, otro objeto de la presente invención - conforme a un tercer aspecto de la presente invención - es el uso de acuerdo con la invención de los materiales porosos en partículas según la presente invención, tal como se describe en las correspondientes reivindicaciones de uso.

Se sobreentiende que en la descripción que sigue de la presente invención, aquellas ejecuciones, formas de realización, ventajas, ejemplos o similares que en lo que sigue solo se exponen - con el fin de evitar repeticiones innecesarias - solo a un aspecto individual de la invención, son válidas, naturalmente, también de manera correspondiente a los restantes aspectos de la invención, sin que se requiera de una mención específica.

35 Además, se sobreentiende que en el caso de los datos que siguen de valores, cifras e intervalos, los datos de valores, cifras e intervalos respectivos no han de entenderse de forma limitante; por parte del experto en la materia se sobreentiende que, condicionado por el caso individual o referido a la aplicación, se puede uno desviar de los intervalos o bien datos indicados, sin abandonar el marco de la presente invención.

40 Además, se cumple que todos los datos de valores o bien parámetros o similares mencionados en lo que sigue se pueden calcular o bien determinar básicamente con procedimientos de determinación normalizados o bien estandarizados o indicados explícitamente o bien, en caso contrario, con métodos de determinación en sí habituales para el experto en la materia en este sector.

45 Por lo demás, se cumple que en el caso de todos los datos de cantidades relativos o bien porcentuales, en particular referidos al peso que se recogen en lo que sigue, se ha de tener en cuenta que estos datos se han de elegir o bien combinar en el marco de la presente invención por parte del experto en la materia de modo que en la suma resulte siempre 100 % o bien 100 % en peso - eventualmente bajo la inclusión de otros componentes o bien sustancias constitutivas, en particular tal como se define en lo que sigue. Sin embargo, esto se sobreentiende por el experto en la materia.

Hecha esta observación, se describe con mayor detalle en lo que sigue la presente invención.

50 Conforme a un primer aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí mediante el método de plantilla (síntesis de plantilla),

55 (a) en el que primero, en una primera etapa del procedimiento, nanopartículas de óxidos de metales de al menos dos metales diferentes entre sí se incorporan en los poros de un material de la matriz tridimensional poroso ("exoplantilla"), presentando las nanopartículas tamaños de partículas en el intervalo de 0,1 nm a

2.000 nm y empleándose como material de la matriz tridimensional poroso carbón activo en forma de partículas, en particular granular, preferiblemente esférico, siendo modificado el material de la matriz en su superficie, teniendo lugar la modificación en superficie mediante tratamiento oxidativo o reductor del material de la matriz; y

- 5 (b) en el que seguidamente, en una segunda etapa del procedimiento, el material de la matriz cargado con nanopartículas es sometido a un tratamiento térmico con el fin de una separación del material de la matriz al menos parcial, preferiblemente con una separación del material de la matriz al menos esencialmente completa.

10 Tal como resulta de la descripción del procedimiento de acuerdo con la invención, la preparación de acuerdo con la invención de los materiales porosos en partículas tiene lugar mediante un denominado método de plantilla (síntesis de plantilla). En el caso de una denominada síntesis de plantilla, una plantilla química organiza una acumulación de átomos, iones o bien moléculas con relación a uno o varios lugares geométricos, con el fin de alcanzar una reticulación determinada de estos átomos, iones o moléculas. Expresado de forma muy general, la plantilla sirve, por lo tanto, para la pre-orientación de los componentes a enlazar. En función de si los componentes a enlazar se incorporan en la plantilla o bien las plantillas son rodeadas por los componentes a enlazar, se diferencia entre las denominadas exoplantillas, por un lado, y las endoplantillas, por otro. En el marco de la síntesis de plantilla, en el caso ideal, las dimensiones y la geometría de la plantilla se trasladan al producto resultante en el sentido de una impresión negativa; sin embargo, en la práctica resultan desviaciones de ello, lo cual se abordará todavía en lo que sigue. El principio básico de la síntesis de plantilla se expone en la representación de las figuras conforme a la Fig. 1A y 1B, lo cual se abordará todavía en detalle en lo que sigue.

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, como material de la matriz tridimensional poroso (es decir, por lo tanto como exoplantilla) pasa a emplearse un carbón activo en partículas, en particular granular, preferiblemente esférico, con una morfología definida de las partículas, en particular un tamaño definido de las partículas.

25 El uso especial de carbón activo como exoplantilla está ligado a una pluralidad de ventajas: el carbón activo empleado de acuerdo con la invención como exoplantilla se puede preparar sin más según procedimientos del estado de la técnica y se puede obtener también comercialmente a gran escala; carbón activo usual en el comercio, tal como pasa a emplearse como exoplantilla de acuerdo con la invención, se comercializa, por ejemplo, por Blücher GmbH, Erkrath, Alemania, así como por Adsor-Tech GmbH, Premnitz, Alemania.

30 El carbón activo tiene, además, la ventaja de que en la etapa de procedimiento del tratamiento térmico, es posible una separación completa, en particular a través de combustión o bien pirolisis, de modo que en última instancia se obtienen materiales porosos autoportantes en forma de partículas. Además, el carbón activo posee la ventaja de que junto al tamaño de partícula también se puede ajustar o bien controlar el sistema interno de poros y, por consiguiente, la aplicación en cuestión puede ser hecha a medida; de este modo, también el sistema de poros de los óxidos mixtos de metales resultantes puede ajustarse o bien controlarse sin más y, por consiguiente, hacerse a medida, dado que el carbón activo empleado como exoplantilla sirve, por así decirlo, como plantilla para los productos finales resultantes. Además, el carbón activo granular, en particular esférico, empleado tiene la ventaja de que puede ser solicitado intensamente de forma mecánica y, además de ello, la morfología esférica se transmite también a los productos finales resultantes.

40 Mediante la síntesis o bien preparación de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención, en los poros limitados en el espacio de la exoplantilla de carbón activo se estabilizan, además, pequeños cristallitos de los óxidos de metales; de este modo, se impide de manera eficaz, en particular, una sinterización o transformaciones indeseadas de fases que pueden manifestarse en el caso de una calcinación según otras vías de síntesis (por ejemplo, con endoplantillas) y que conducen a una pérdida de una superficie específica elevada. Además de ello, las dimensiones y la geometría del sistema de poros de la exoplantilla pueden ser transmitidas al producto final resultante en el sentido de una impresión negativa. Dado que la exoplantilla basada en carbón activo presenta, además de ello, una morfología definida de las partículas, en particular un tamaño de las partículas definido, éste se mantiene también después de separar la exoplantilla basada en carbón activo.

50 Por consiguiente, en el marco de la presente invención se obtienen materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos, en particular partículas porosas de óxidos mixtos de al menos dos metales diferentes entre sí, que disponen de elevadas superficies específicas y grandes volúmenes específicos de los poros. Además de ello, los materiales porosos en partículas obtenidos son mecánicamente estables y están configurados de modo autoportante (es decir, se contentan sin un soporte adicional), lo cual es de gran ventaja, en particular para aplicaciones catalíticas. Además, los materiales porosos en partículas obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, por lo general, un grado de cristalinidad elevado, lo cual coopera, por una parte, en su estabilidad mecánica y, por otra, aumenta de manera significativa su rendimiento catalítico.

El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita, por consiguiente, la preparación de materiales porosos autoportantes a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí en forma de partículas, que son particularmente adecuados para aplicaciones catalíticas, pero también para otras aplicaciones (p. ej.,

tecnología de los sensores de gases, tecnología de celdas de combustible, tratamiento de gases de escape, etc.).

La expresión de los óxidos mixtos metálicos, tal como se utiliza en el marco de la presente de la presente invención, se ha de entender en un sentido muy amplio y abarca, en particular, tanto mezclas puras de diferentes óxidos de metales como óxidos de metales auténticos en el verdadero sentido, en los que los diferentes metales o bien iones de metales están presentes en una estructura unitaria, en particular en una red común.

En el marco de la presente invención se ha manifestado particularmente ventajoso que las nanopartículas se empleen en forma de una dispersión o de una solución coloidal, en particular en forma de un sol. Con otras palabras, en el marco de la presente invención, las nanopartículas se incorporan en los poros del material de la matriz (es decir, carbón activo), en forma de una dispersión o de una solución coloidal, en particular de un sol. En este caso, la dispersión o solución coloidal empleada de las nanopartículas puede estar configurada sobre una base fundamentalmente acuosa o bien sobre una base orgánica, preferiblemente una base acuosa.

Esta forma de realización de la presente invención está ligada con una pluralidad de ventajas: por una parte, de este modo pueden obtenerse en la exoplantilla elevadas concentraciones de óxidos de metales mixtos - en comparación con la incorporación de sales precursoras de los metales con subsiguiente oxidación. Esto conduce a productos finales mecánicamente más estables con un elevado grado de cristalinidad y mayores superficies y volúmenes específicos de poros. Por otra parte, esto conduce a una estabilización mejorada de los cristaliticos en el interior de la exoplantilla, dado que las nanopartículas forman gérmenes de cristalización que impiden de manera eficiente transformaciones indeseadas de fases. El sistema de poros limitado en el espacio de la exoplantilla de carbón activo conduce, además, a una estabilización adicional de los cristaliticos de óxidos de metales e impide, además, una sinterización indeseada, así como transformaciones indeseadas de fases.

De una manera particularmente preferida de acuerdo con la invención, en el marco de la presente invención se prepara o bien emplea un sol, es decir, una solución coloidal de las nanopartículas en cuestión y se incorpora en el sistema de poros de la exoplantilla.

En general, las nanopartículas, en particular las dispersiones o soluciones coloidales, preferiblemente soles de las nanopartículas en cuestión, se obtienen mediante precipitación, pudiéndose partir, por lo general, en particular de soluciones o dispersiones de sales u otros compuestos (p. ej., alcóxidos) de los metales en cuestión con subsiguiente oxidación. Esto es como tal habitual y conocido por el experto en la materia. Habitualmente, la preparación de las nanopartículas, en particular de las dispersiones y soluciones coloidales de las nanopartículas tiene lugar *in situ*.

En general, a la etapa de procedimiento de la incorporación de la dispersión o solución coloidal, en particular del sol, con contenido en nanopartículas en los poros del material de la matriz (exoplantilla) - todavía antes de llevar a cabo el tratamiento térmico de acuerdo con la etapa (b) del procedimiento - se agrega primeramente una etapa del procedimiento de secado. Esta etapa de secado sirve, en particular, para la separación del medio líquido de la dispersión o solución coloidal, en particular del sol, que contiene las nanopartículas.

Con el fin de posibilitar una incorporación de las nanopartículas en el sistema de poros de la exoplantilla, los tamaños de partícula de las nanopartículas están configurados menores que los diámetros de los poros del material de la matriz. Se prefiere particularmente que la relación de los diámetros de los poros del material de la matriz a los tamaños de partícula de las nanopartículas sea $> 1:1$ (p. ej., al menos 1,05:1), en particular al menos 1,25:1, preferiblemente al menos 1,5:1, preferiblemente al menos 1,75:1, de manera particularmente preferida al menos 2, de manera muy particularmente preferida al menos 5, todavía más preferiblemente al menos 10, todavía más preferiblemente al menos 20, todavía más preferiblemente al menos 50. De acuerdo con la invención se prefiere que al menos el 50 %, en particular al menos el 70 %, preferiblemente al menos el 90 %, de manera particularmente preferida el 99 % y más, de manera muy particularmente preferida el 100 % de las nanopartículas empleadas cumpla esta premisa; en la medida en que una proporción previamente especificada de las nanopartículas no cumpla esta premisa, esto no es a pesar de ello perjudicial, dado que esta parte de las nanopartículas se acumula entonces en el material de la matriz y después del tratamiento térmico del material de la matriz en la etapa (b) del procedimiento puede configurar una capa envolvente externa en el producto final (lo cual conduce a una estabilización adicional de los productos finales).

De acuerdo con la invención, las nanopartículas a incorporar de los óxidos de metales en cuestión presentan tamaños de partículas en el intervalo de 0,1 nm a 2.000 nm, en particular de 0,5 nm a 1.000 nm, preferiblemente de 0,75 nm a 750 nm, de manera particularmente preferida de 1 nm a 500 nm, de manera muy particularmente preferida de 1 nm a 250 nm, todavía más preferiblemente de 2 a 100 nm. En particular, las nanopartículas en cuestión presentan tamaños de partículas medios (D50) en el intervalo de 0,1 nm a 500 nm, en particular de 0,2 nm a 100 nm, preferiblemente de 0,5 nm a 50 nm, de manera particularmente preferida de 1 nm a 25 nm.

De acuerdo con una forma de realización particular de la presente invención, la incorporación de las nanopartículas en los poros del material de la matriz tiene lugar en presencia de y/o junto con al menos una endoplantilla, en particular un agente director de la estructura y/o porógeno (formador de poros).

La endoplantilla debería elegirse en el caso de esta forma de realización de modo que en el tratamiento térmico de

acuerdo con la etapa (b) del procedimiento se pueda separar al menos parcialmente, de preferencia al menos esencialmente por completo.

Esta forma de realización tiene la ventaja de que - junto al sistema de poros que es transferido como impresión negativa de la exoplantilla al producto final - se genera un segundo sistema de poros adicional, por así decirlo intrínseco, con una distribución del diámetro distinta del primer sistema de poros, presentando en general el sistema de poros generado por la endoplantilla un diámetro de poros menor que el sistema de poros predeterminado por la exoplantilla. En el caso de esta forma de realización resulta, por lo tanto, un denominado sistema de poros jerárquicamente estructurado, es decir, un sistema de poros con una distribución bimodal o multimodal del tamaño de los poros. Además, de este modo se amplían las superficies específicas (BET) y los volúmenes específicos de los poros, de modo que, en particular para aplicaciones catalíticas, pero también para otras aplicaciones, puede continuar aumentándose las propiedades de rendimiento de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención.

En lo que se refiere a la endoplantilla empleada en el caso de esta forma de realización particular, ésta puede elegirse del grupo de polímeros y copolímeros orgánicos, en particular copolímeros de bloque (p. ej., copolímeros de bloque a base de óxido de etileno y óxido de propileno = poloxámeros, p. ej., Pluronic® de BASF, Ludwigshafen, Alemania), tensioactivos orgánicos, compuestos formadores de micelas y sales de amonio, en particular sales de amonio cuaternario o dicuaternario, así como sus mezclas y combinaciones. Los compuestos antes mencionados se pueden separar sin más, en particular, libres de residuos en el marco del tratamiento térmico conforme a la etapa (b) del procedimiento, de modo que se genera un sistema de poros interno adicional.

En el caso de la forma de realización particular de la presente invención, que utiliza una endoplantilla, se puede proceder particularmente de modo que la endoplantilla sea componente de una dispersión o solución coloidal, en particular de un sol, que contiene las nanopartículas. Con otras palabras, la endoplantilla puede ser incorporada en una dispersión o solución coloidal, en particular un sol, que contiene las nanopartículas (p. ej., mediante disolución o dispersión de la endoplantilla, en particular a base de copolímeros de bloque, en la dispersión o solución en cuestión de las nanopartículas).

Con ello, en el caso de esta forma de realización particular de la presente invención se puede generar un sistema de poros adicional eficaz, en el caso de que se empleara la endoplantilla en una relación molar $n_{\text{endoplantilla}}/n_{\text{metales}}$, calculada como relación molar de endoplantilla empleada a metales empleados de los óxidos de metales, en el intervalo de 0,005 a 0,2, en particular de 0,01 a 0,1, preferiblemente de 0,015 a 0,08.

En el marco de esta forma de realización particular de la presente invención que, adicionalmente a la exoplantilla a base de carbón activo, utiliza también, además, una endoplantilla, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, por lo tanto, como síntesis de exoplantilla y endoplantilla combinada. Tal como se ha expuesto precedentemente, en los materiales porosos en partículas obtenidos resulta un sistema de poros jerárquicamente estructurado con una distribución bimodal o bien multimodal de los diámetros de los poros. Mediante el tipo y la cantidad o bien la proporción de endoplantilla, el sistema de poros puede entonces ajustarse o bien controlarse de manera preestablecida, en particular hacerse a medida.

En lo que se refiere al carbón activo empleado de acuerdo con la invención como exoplantilla, pasa a emplearse - tal como se ha descrito precedentemente - para este fin un carbón activo granular, en particular esférico, tal como está comercialmente disponible (p. ej., en particular de Blücher GmbH, Erkrath, Alemania, o de Adsor-Tech GmbH, Premnitz, Alemania).

El carbón activo empleado, en particular en forma de carbón granular o carbón esférico, se puede obtener según procedimientos conocidos del estado de la técnica: habitualmente, para este fin se carbonizan polímeros orgánicos sulfonados, granulares o bien esféricos, en particular a base de poliestireno reticulado con divinilbenceno y, a continuación, se activan para dar el carbón activo en cuestión. Para particularidades al respecto adicionales, puede remitirse, por ejemplo, a los documentos DE 43 28 219 A1, DE 43 04 026 A1, DE 196 00 237 A1, así como EP 1 918 022 A1 o bien al documento paralelo US 7.737.038 B2 perteneciente a la misma familia de patentes. Esto es conocido como tal por el experto en la materia.

Los datos de parámetros recogidos en lo que sigue en relación con el carbón activo empleado como exoplantilla y los materiales porosos en partículas resultantes, se determinan con procedimientos de determinación normalizados o explícitamente indicados o métodos de determinación en sí habituales para el experto en la materia. En particular, los datos de parámetros que se refieren a la caracterización de la porosidad, la distribución del tamaño de los poros o de otras propiedades de adsorción resultan, en general, en cada caso de la isoterma de sorción de nitrógeno en cuestión, del carbón activo en cuestión o bien de los productos medidos.

En particular, en el marco de la presente invención se emplea como exoplantilla un material de la matriz, es decir, un carbón activo que presenta tamaños de partículas, en particular diámetros de partículas en el intervalo de 0,001 a 2 mm, en particular de 0,01 a 1 mm, preferiblemente de 0,05 a 0,8 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,7 mm, de manera particularmente preferida de 0,15 a 0,6 mm; en este caso, de manera ventajosa, referido al material de la matriz o bien al carbón activo empleado, al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, preferiblemente

al menos el 95 % en peso del material de la matriz empleado presenta tamaños de partículas, en particular diámetros de partículas, en los intervalos antes mencionados. De acuerdo con una forma de realización particular, el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, presenta tamaños de partículas medios (D50), en particular diámetros de partículas medios (D50) en el intervalo de 0,01 a 1 mm, en particular de 0,05 a 0,8 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,6 mm, de preferencia de 0,15 a 0,5 mm, de manera particularmente preferida de 0,2 a 0,4 mm.

Con el fin de garantizar una buena carga con nanopartículas, por una parte, y una elevada porosidad del producto final, por otra, el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, debería presentar un volumen total de poros grande.

En particular, el material de la matriz, es decir, el carbón activo, debería presentar un volumen total de poros, en particular un volumen total de poros según Gurvich, en el intervalo de 0,4 a 4 cm³/g, en particular de 0,5 a 3,5 cm³/g, preferiblemente de 0,6 a 3 cm³/g, de manera particularmente preferida de 0,7 a 2,5 cm³/g. Es particularmente ventajoso que el 50% a 99 %, en particular el 60 % a 99 %, preferiblemente el 70 % a 95 % del volumen total de poros, en particular del volumen total de poros según Gurvich, del material de la matriz, es decir, del carbón activo, esté formado por poros con diámetros de poros de < 500 nm, en particular < 250 nm, preferiblemente < 100 nm.

En el marco de la presente invención, el término microporos designa aquellos poros con diámetros de poros de hasta 20 Å (es decir, 2 nm) incluido, mientras que, por el contrario, el término mesoporos designa aquellos poros con diámetros de poros de > 20 Å a 500 Å inclusive (es decir, > 2 nm a 50 nm, inclusive) y el término macroporos designa aquellos poros con diámetros de poros > 500 Å (es decir, > 50 nm).

En lo que concierne a la determinación del volumen total de poros según Gurvich, se trata de un método de medición/determinación en sí conocido por el experto en la materia en este sector. Para particularidades adicionales en relación con la determinación del volumen total de poros según Gurvich puede remitirse, por ejemplo, a *L. Gurvich* (1915), *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **47**, 805, así como a *S. Lowell et al.*, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore, Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Article Technology Series, páginas 111 y siguientes.

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se ha manifestado particularmente ventajoso que el material de la matriz, es decir, el carbón activo, presente un volumen de poros formado por poros con diámetros de poros ≤ 20 Å, en particular un volumen de microporos según el negro de humo, en el intervalo de 0,1 a 2 cm³/g, en particular de 0,2 a 1,5 cm³/g, preferiblemente de 0,3 a 1,1 cm³/g, de manera particularmente preferida de 0,4 a 1 cm³/g. En particular, el 20 % a 95 %, en particular el 30 % a 95 %, preferiblemente el 40 % a 90 % del volumen total de poros del material de la matriz, es decir, del carbón activo debería estar formado por poros con diámetros de poros de ≤ 20 Å (es decir, microporos).

El método de determinación según el negro de humo es en sí conocido por el experto en la materia, de modo que no requiere de particularidades adicionales a este respecto. Además, para particularidades adicionales para la determinación de la superficie de poros y del volumen de poros según el negro de humo se puede remitir, por ejemplo, a *R. W. Magee*, *Evaluation of the External Surface Area of Carbon Black by Nitrogen Adsorption*, Presentado en la Reunión de la Rubber Division of The American Chem. Soc., octubre de 1994, p. ej., referido en: *Quantachrome Instruments, AUTOSORB-1, AS1 WinVersion 1.50, Manual de Operaciones, OM, 05061, Quantachrome Instruments 2004, Florida, EE.UU., página 71 y siguientes.*

Así mismo es ventajoso que el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, presente un diámetro de poros medio en el intervalo de 1 a 150 Å, en particular de 1 a 100 Å, preferiblemente de 1,5 a 75 Å, de manera particularmente preferida de 1,5 a 50 Å. De este modo, se obtiene un correspondiente sistema de poros también en el producto final. La determinación del diámetro medio de los poros tiene lugar sobre la base de las isotermas de sorción de nitrógeno respectivas.

Con el fin de obtener en los productos finales elevadas superficies específicas (BET), el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, debería poseer una superficie según BET suficientemente grande. En particular, el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, debería presentar una superficie según BET específica en el intervalo de 500 m²/g a 3.500 m²/g, en particular de 600 a 2.500 m²/g, preferiblemente de 700 a 2.000 m²/g, de manera particularmente preferida de 800 a 1.800 m²/g.

La determinación de la superficie específica según BET es básicamente conocida como tal por el experto en la materia, de modo que no se requiere exponer particularidades adicionales al respecto. Todos los datos de las superficies según BET se refieren a la determinación de acuerdo con la norma ASTM D6556-04. En el marco de la presente invención, para la determinación de la superficie según BET - en general y en la medida en que no se indique expresamente lo contrario - se aplica el denominado método de determinación según BET multipunto (MP-BET) en un intervalo de presiones parciales p/p₀ de 0,05 a 0,1.

En relación con particularidades adicionales para la determinación de la superficie según BET o bien con respecto al método BET puede remitirse a la norma ASTM D6556-04 antes mencionada, así como al Diccionario de Química de Römpp 10^a edición, editorial Georg Thieme, Stuttgart/Nueva York, palabra clave: "BET-Method", incluida la

bibliografía allí referenciada, y a Winnacker-Küchler (3ª edición), Tomo 7, Páginas 93 y siguientes, así como a Z. Anal. Chem. 238, páginas 187 a 193 (1968).

Además, es ventajoso que el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, presente una capacidad de carga mecánica suficiente. En particular, el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, presenta una resistencia a la compresión y/o al reventamiento (capacidad de peso) por grano de carbón activo, en particular por bolita de carbón activo, de al menos 10 Newton, en particular de al menos 15 Newton, preferiblemente de al menos 20 Newton. En particular, el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, presenta una resistencia a la compresión y/o al reventamiento (capacidad de peso) por grano de carbón activo, en particular por bolita de carbón activo, en el intervalo de 10 a 50 Newton, en particular de 12 a 45 Newton, preferiblemente de 15 a 40 Newton.

De acuerdo con la invención, el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, está modificado en su superficie. Con otras palabras, de acuerdo con la invención el material de la matriz empleado como exoplantilla, es decir, el carbón activo, puede ser sometido a un tratamiento en superficie y/o una modificación de la superficie. Para este fin, el material de la matriz empleado como exoplantilla, o bien el carbón activo puede estar dotado o bien modificado, por ejemplo en la superficie, con grupos polares. De acuerdo con otra forma de realización, el material de la matriz empleado como exoplantilla, o bien el carbón activo puede estar dotado en su superficie de modo hidrofílico o hidrofóbico, en particular estar modificado con grupos hidrofílicos o hidrofóbicos.

En el caso de esta forma de realización particular de la presente invención, que prevé una modificación de la superficie o bien un tratamiento de la superficie de la exoplantilla o bien del carbón activo, la modificación de la superficie o bien el tratamiento de la superficie de la exoplantilla tiene lugar en adaptación a las nanopartículas a incorporar o bien a sus dispersiones o soluciones: en la medida en que se emplee una dispersión o solución acuosa, en particular un sol acuoso de las nanopartículas, se aconseja en el caso de esta forma de realización particular una dotación polar o hidrofílica de la superficie de la exoplantilla, mientras que en el caso de utilizar dispersiones o soluciones sobre una base orgánica de las nanopartículas debería estar prevista una modificación hidrofóbica de la superficie. El establecer o ajustar esto en el caso particular se encuentra a juicio del experto en la materia.

En lo que concierne a la modificación en superficie de la exoplantilla, la modificación en superficie tiene lugar mediante tratamiento oxidativo o reductor del material de la matriz o bien del carbón activo, pudiendo tener lugar el tratamiento oxidativo o reductor del material de la matriz básicamente de forma térmica y/o química.

Por ejemplo, una dotación polar y/o hidrofílica del material de la matriz o bien del carbón activo puede tener lugar mediante tratamiento térmico oxidativo. La dotación polar y/o hidrofílica mediante tratamiento térmico oxidativo puede tener lugar, en particular en el caso de la preparación del material de la matriz, en particular en el marco del tratamiento de activación en la preparación del carbón activo. Mediante tratamiento térmico en presencia de gases oxidantes, preferiblemente oxígeno, tiene lugar una dotación polar y/o hidrofílica de la superficie de la exoplantilla, en particular la incorporación de grupos hidrofílicos y/o polares, tales como, p. ej., grupos OH, grupos oxo, etc. Alternativamente, la dotación polar y/o hidrofílica de la superficie del material de la matriz o bien del carbón activo puede tener lugar, sin embargo, también mediante tratamiento químico oxidativo, en particular mediante tratamiento y/o reacción del material de la matriz o bien del carbón activo con al menos un agente oxidante químico (en donde el agente oxidante puede elegirse, por ejemplo, del grupo de ácido nítrico o de otros ácidos, peróxidos y perácidos oxidantes, así como de sus mezclas o combinaciones).

En el caso de esta forma de realización particular de la presente invención, una dotación no polar y/o hidrofóbica de la superficie del material de la matriz o bien del carbón activo puede tener lugar, en particular, mediante tratamiento reductor del material de la matriz o bien del carbón activo, en particular mediante tratamiento reductor en presencia de al menos un agente reductor (p. ej., hidrógeno).

Mediante una modificación preestablecida de las propiedades de la superficie de la exoplantilla en particular mediante un control de la hidrofilia o hidrofobia, se puede configurar de manera particularmente eficiente una carga con diferentes soluciones o dispersiones de las nanopartículas de óxidos de metales. Tanto la velocidad como la cantidad de la carga con las nanopartículas puede aumentarse claramente con respecto a exoplantillas no modificadas.

Tal como se ha descrito previamente, a la etapa (a) del procedimiento de la carga con nanopartículas se le agrega una segunda etapa (b) del procedimiento subsiguiente del tratamiento térmico con fines de una separación del material de la matriz o bien de la endoplantilla al menos parcial, preferiblemente con fines de una separación al menos esencialmente completa.

Habitualmente, el tratamiento de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento bajo condiciones oxidativas se lleva a cabo, en particular, en presencia de oxígeno o bien de una atmósfera con contenido en oxígeno.

Habitualmente, el tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento se lleva a cabo de manera que conduzca a al menos una separación parcial, preferiblemente a una separación al menos esencialmente completa del material de la matriz o bien de la exoplantilla mediante combustión o pirólisis.

En el marco del tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento tiene lugar, en general, por un lado, una calcinación de los óxidos mixtos de metales y/o, por otro lado, una combustión o pirolisis del material de la matriz al menos parcial, preferiblemente al menos esencialmente completa.

5 En general, el tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 300 a 1.500 °C, en particular de 400 a 1.200 °C, preferiblemente de 500 a 1.000 °C, de manera particularmente preferida de 550 a 800 °C. Habitualmente, el tratamiento térmico tiene lugar durante un tiempo de 1 a 20 horas, en particular de 2 a 15 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas. Tal como se ha expuesto previamente, el tratamiento térmico se lleva a cabo habitualmente en presencia de una atmósfera con contenido en oxígeno o bien en presencia de oxígeno.

10 En lo que se refiere a los metales de los óxidos mixtos de los materiales porosos obtenidos como producto final, estos pueden elegirse particularmente de metales de los grupos principales y secundarios del Sistema Periódico de los Elementos y de los lantánidos, preferiblemente del grupo de Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Ti, V, Zr, Co, Cr, Ni, Zn, Mg, Ca y B, de manera particularmente preferida del grupo de Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Ti, V y Zr.

15 De acuerdo con la invención se prefiere que los óxidos mixtos de los metales se elijan del grupo de óxido de aluminio, óxido de bismuto, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de lantánido, en particular óxido de cerio, óxido de manganeso, óxido de molibdeno, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de vanadio, óxido de wolframio y óxido de zirconio.

20 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de acuerdo con la invención, los óxidos mixtos de los metales se eligen de las siguientes combinaciones: Al_2O_3/SiO_2 ; óxido de hierro/ óxido de manganeso; óxido de cobre/óxido de manganeso; MoO_3/Bi_2O_3 ; TiO_2/V_2O_5 ; ZrO_2 /óxido de lantánido, en particular ZrO_2/CeO_2 ; ZrO_2 /óxido de hierro; ZrO_2 /óxido de manganeso; ZrO_2/SiO_2 ; ZrO_2/TiO_2 . La enumeración precedente de combinaciones preferidas no ha de entenderse en cada caso concluyente, es decir, junto al sistema binario mencionado en concreto en cada caso a base en cada caso de dos óxidos pueden añadirse también, además, otros óxidos de otros metales. Así, por ejemplo, el sistema TiO_2/V_2O_5 puede contener también además otros componentes, tales como, p. ej., WO_3 , etc. Las combinaciones antes mencionadas se han de entender, por lo tanto, de modo que deben estar presentes al menos los respectivos pares de óxidos de metales o bien el sistema óxido binario, pero sin excluir a otros componentes.

30 Por lo demás, de acuerdo con la invención no se excluye el hecho de que a los materiales porosos según la presente invención se les añadan también además otras sustancias constitutivas o bien componentes distintos a los óxidos mixtos de metales, en particular mediante dotación posterior o inicial, impregnación posterior o similares. Así, de acuerdo con una forma de realización particular pueden añadirse a los materiales porosos según la presente invención, por ejemplo, metales catalíticamente activos (tales como, p. ej., Cu, Ag, Pt, Au, Pd, Rh, Ir, Ru, Co, Ni, etc.).

35 En lo que concierne a las partículas resultantes de los materiales porosos obtenidos como producto final, estos presentan, por lo general, tamaños de partículas menores que las explantillas; este fenómeno se puede atribuir - sin desear estar ligado a una teoría determinada - a una compactación de las fases de los óxidos mixtos de metales, en particular en virtud de la cristalización, la cual se inicia después de la separación por pirolisis del carbón activo. El fenómeno antes mencionado puede explicarse, por ejemplo, por la compactación y la transformación de fases.

40 En general, la relación de tamaños de las partículas del material de la matriz empleado a las partículas de los materiales porosos obtenidos se encuentra en el intervalo entre 1,1:1 y 50 :1, en particular entre 1,2:1 y 20:1, preferiblemente entre 1,4:1 y 10:1, de manera particularmente preferida entre 1,5:1 y 5:1.

45 Como se ha expuesto precedentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención conduce, por lo tanto, a materiales porosos en partículas, en particular autoportantes, a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí que presentan, con respecto a los materiales correspondientes del estado de la técnica, propiedades significativamente mejoradas, en particular en relación con las superficies específicas (BET), los volúmenes de poros específicos, la estabilidad mecánica, la morfología de las partículas y los sistemas de poros o bien la disposición de los poros o bien la distribución por tamaños de los poros.

50 Además, la presente invención se refiere - de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención - a materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí en forma de partículas discretas, tal como se pueden obtener según la presente invención de acuerdo con un procedimiento tal como el precedentemente descrito, en donde los metales de los óxidos mixtos se eligen del grupo de Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Ti, V y Zr.

55 Objeto de la presente invención de acuerdo con este aspecto son, por lo tanto, materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí, presentándose los materiales porosos en forma de partículas.

Como ya se ha explicado anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención, una ventaja particular de la presente invención se ha de considerar el que los materiales porosos en partículas estén

configurados de modo autoportante o bien el que los materiales porosos en partículas estén configurados sin material de soporte.

Además, es ventajoso que los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención estén configurados en forma de grano, en particular en forma de esfera, o bien que los materiales porosos en partículas estén configurados en forma de partículas granulares, en particular esféricas, discretas o bien individuales.

La forma o bien la morfología de las partículas de la exoplantilla se transfiere por consiguiente al igual que una impresión negativa también a los productos resultantes, es decir, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención.

Como ya se ha explicado precedentemente, pero en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención, las partículas de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención presentan - en comparación con la exoplantilla empleada - pero en virtud de manifestaciones de compactación y cristalización, tamaños de las partículas reducidos o bien diámetros de las partículas reducidos.

En particular, los materiales porosos en partículas según la presente invención presentan tamaños de las partículas, en particular diámetros de las partículas en el intervalo de 0,001 a 1 mm, en particular de 0,01 a 0,8 mm, preferiblemente de 0,05 a 0,6 mm; de preferencia de 0,1 a 0,5 mm. Preferiblemente, en este caso, en particular al menos el 80 % en peso, especialmente al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso de las partículas de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención presentan tamaños de las partículas, en particular diámetros de las partículas en los intervalos antes mencionados.

Habitualmente, los materiales porosos en partículas según la presente invención presentan tamaños de partículas medios (D50), en particular diámetros de partículas medios (D50) en el intervalo de 0,01 a 0,8 mm, en particular de 0,05 a 0,7 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,6 mm.

Como consecuencia de la exoplantilla empleada, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención disponen de un gran volumen de los poros. Por lo general, los materiales porosos en partículas según la presente invención presentan un volumen total de poros, en particular un volumen total de poros según BJH (V_{BJH}) en el intervalo de 0,01 a 2 cm³/g, en particular de 0,05 a 1,5 cm³/g, preferiblemente de 0,05 a 1 cm³/g, de manera particularmente preferida de 0,1 a 0,8 cm³/g. En particular, el 50 % a 99 %, en particular el 60 % a 99 %, preferiblemente el 70 % a 95 % del volumen total de poros, en particular del volumen total de poros según BJH (V_{BJH}) de los materiales porosos en partículas está formado por poros con diámetros de poros de < 40 Å, en particular < 30 Å.

Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención presentan un diámetro medio de los poros, en particular determinado según el método BJH, en el intervalo de 1 a 35 Å, en particular de 1 a 30 Å, preferiblemente de 1,5 a 30 Å, de manera particularmente preferida de 2 a 25 Å.

La realización del análisis de los poros, en particular del análisis de los mesoporos según el método BJH es conocido como tal por el experto en la materia, de modo que al respecto no requiere de particularidades adicionales. El análisis de (meso)poros estándar según el método BJH contiene, junto a la distribución del tamaño de poros por BJH (norma DIN 66134) y el volumen de poros también la superficie según BET multipunto (norma DIN ISO 9277).

En particular para sustancias mesoporosas con tamaños de poros de 2 a 50 nm se pueden calcular una distribución de los radios de los poros y diámetros medios de los poros a partir de las isotermas de sorción de nitrógeno recogidas. El procedimiento según BJH (Barrett, Joyner y Halenda) se basa en el efecto de la condensación capilar y, en este caso, en la determinación del volumen del condensado líquido en poros en función de la presión relativa del agente de sorción gaseoso (nitrógeno) a través de la muestra sólida a temperatura constante. Para determinar la distribución del tamaño de los poros según BJH se mide la isoterma de desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno, aproximadamente 77 K. El cálculo se fundamenta en un modelo de poros cilíndrico, en donde para poros cilíndricos la anchura de los poros es igual al diámetro de los poros. En el caso de una presión de sorción predeterminada, todos los poros están rellenos hasta un radio máximo que viene dado para poros cilíndricos por la ecuación de Kelvin.

Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención disponen de superficies específicas elevadas. En particular, los materiales porosos en partículas según la presente invención presentan una superficie según BET específica en el intervalo de 10 m²/g a 1.000 m²/g, en particular de 15 a 900 m²/g, preferiblemente de 20 a 500 m²/g, de manera particularmente preferida de 25 a 300 m²/g.

Como se ha descrito precedentemente, de acuerdo con una forma de realización particular del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención puede emplearse, adicionalmente a la exoplantilla, una denominada endoplantilla. De acuerdo con esta forma de realización particular, los materiales porosos en partículas presentan un sistema de poros estructurado o jerárquicamente estructurado. En particular, los materiales porosos en partículas según la presente invención de acuerdo con esta forma de realización presentan una distribución bimodal o multimodal del diámetro de poros; en este caso, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención pueden presentar al menos un primer y un segundo sistema de poros, cuyos máximos de distribución de los

diámetros de poros difieran en al menos 5 nm, en particular en al menos 10 nm (en particular, referido al diagrama "volumen de poros diferencial (dV/dD)/diámetro de poros (D)").

Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se distinguen por una elevada capacidad de carga mecánica. En particular, materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención presentan una estabilidad a la compresión y/o al reventamiento (capacidad de carga) por grano, en particular por bolita, de los materiales porosos en partículas de al menos 1 Newton, en particular al menos 2 Newton, preferiblemente al menos 5 Newton. Habitualmente, los materiales porosos en partículas según la presente invención presentan una resistencia a la compresión y/o al reventamiento (capacidad de carga) por grano, en particular por bolita, de los materiales porosos en el intervalo de 1 a 30 Newton, en particular de 2 a 25 Newton, preferiblemente de 5 a 20 Newton.

Otra particularidad de la presente invención se ha de considerar en el hecho de que los materiales porosos en partículas según la presente invención están configurados de forma al menos parcialmente cristalina, en particular al menos en esencia totalmente cristalina. Preferiblemente, materiales porosos en partículas presentan un grado de cristalinidad de al menos 25 %, en particular de al menos 30 %, preferiblemente de al menos 40 %, de manera particularmente preferida de al menos 50 %, de manera muy particularmente preferida de al menos 60 % y más. Esto conduce a propiedades particularmente ventajosas en aplicaciones catalíticas, pero también en otras aplicaciones de los materiales porosos en partículas según la presente invención.

En lo que concierne a los metales de los óxidos mixtos de los materiales porosos en partículas, pueden pasar a emplearse metales casi arbitrarios. De acuerdo con la invención, los metales de los óxidos mixtos se eligen del grupo Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Ti, V y Zr. Preferiblemente, los óxidos mixtos de los metales de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se eligen del grupo de óxido de aluminio, óxido de bismuto, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de cerio, óxido de manganeso, óxido de molibdeno, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de vanadio y óxido de zirconio.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de acuerdo con la invención, los óxidos mixtos de los metales de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se eligen de las siguientes combinaciones: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; óxido de hierro/óxido de manganeso; óxido de cobre/óxido de manganeso; $\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$; ZrO_2 /óxido de lantánido, en particular $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$; ZrO_2 /óxido de hierro; ZrO_2 /óxido de manganeso; $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$; $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$. La enumeración precedente de combinaciones preferidas no ha de entenderse en cada caso concluyente, es decir, junto al sistema binario mencionado en concreto en cada caso a base en cada caso de dos óxidos pueden añadirse también, además, otros óxidos de otros metales. Así, por ejemplo, el sistema $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ puede contener también además otros componentes, tales como, p. ej., WO_3 , etc. Las combinaciones antes mencionadas se han de entender, por lo tanto, de modo que deben estar presentes al menos los respectivos pares de óxidos de metales o bien el sistema óxido binario, pero sin excluir a otros componentes.

También las proporciones o bien relaciones en masa de los metales diferentes entre sí de los óxidos mixtos metálicos pueden variar dentro de muy amplios intervalos en los materiales porosos en partículas: en particular, las relaciones ponderales o en masa de los al menos dos metales diferentes entre sí de los óxidos mixtos metálicos, calculados como metales, varían en el intervalo de 1:99 a 99:1, en particular de 5:95 a 95:5, preferiblemente de 10:90 a 90:10.

Por lo demás, de acuerdo con la invención no está excluido el hecho de que los materiales porosos en partículas según la presente invención contengan también además otras sustancias constitutivas o bien componentes distintos a los óxidos mixtos metálicos (p. ej., en particular mediante dotación posterior o inicial, impregnación posterior o similar). Así, por ejemplo, de acuerdo con una forma de realización particular, los materiales porosos en partículas según la presente invención pueden contener, por ejemplo, metales catalíticamente activos (tales como, p. ej., Cu, Ag, Pt, Au, Pd, Rh, Ir, Ru, Co, Ni, etc.).

Los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención según la presente invención posibilitan un amplio espectro de aplicaciones.

Otro objeto de la presente invención - de acuerdo con un **tercer** aspecto de la presente invención - son, por consiguiente, los usos de acuerdo con la invención de los materiales porosos en partículas obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención.

En particular, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención pueden emplearse como catalizadores o soportes de catalizadores (materiales de soporte de catalizadores). En virtud de su elevada estabilidad térmica y mecánica, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para estas aplicaciones, en particular también bajo elevadas temperaturas. Para aplicaciones catalíticas, son de importancia decisiva, además, la elevada superficie específica y el gran volumen específico de los poros de los materiales porosos en partículas según la presente invención.

Así, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención pueden encontrar aplicación, por ejemplo, para el tratamiento catalítico de gases de escape de procesos de combustión, en particular gases de escape de motores de combustión o gases de escape de procesos químicos o industriales, en particular gases de humo.

- 5 Para estos fines son particularmente adecuados, en particular, materiales de acuerdo con la invención a base de óxido de zirconio con al menos otro óxido de metal a base de óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de titanio u óxido de silicio, preferiblemente un material poroso en partículas de acuerdo con la invención a base de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Así, en particular, materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención a base de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ pueden encontrar aplicación en o como catalizadores para el tratamiento de gases de escape de motores de combustión. También para otros usos catalíticos, p. ej., en las denominadas catálisis ambientales, de las que se trata de la degradación de sustancias nocivas para el medio ambiente (p. ej., los denominados compuestos orgánicos volátiles o VOCs) pueden pasar a emplearse los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención.
- 10 Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se adecuan, por ejemplo, también para la separación catalítica de óxidos de nitrógeno a partir de gases de escape de procesos de combustión. Para este fin pueden pasar a emplearse, en particular, materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención a base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Esta aplicación posibilita, entre otros, la purificación de aguas residuales impurificadas con sustancias orgánicas.
- 15 Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se adecuan para la catálisis de procesos y reacciones químicos.
- A este respecto, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se pueden emplear, por ejemplo, para la preparación o bien síntesis catalítica de productos químicos en masa (productos químicos a granel) al igual que de productos químicos puros (p. ej., para la hidrogenación, la oxidación, etc.), por ejemplo en el marco de la preparación de ácido sulfúrico, amoníaco, etc.
- 20 Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención pueden encontrar uso en la fotocatalisis. Para este fin, son particularmente adecuados, en particular, materiales porosos de acuerdo con la invención que contienen TiO_2 .
- Otra posibilidad de aplicación de los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se encuentra en el uso en o como sensores de gas.
- 25 Además, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se adecuan, por ejemplo, también en el uso de celdas de combustible.
- Finalmente, los materiales porosos en partículas de acuerdo con la invención se adecuan también para las aplicaciones por sorción, en particular adsorción, especialmente como adsorbente preferiblemente reactivo.
- 30 En el marco de la presente invención se pueden preparar, por lo tanto, óxidos mixtos porosos granulares, en particular esféricos, en particular a base de partículas autoportantes o bien exentas de soporte de estos óxidos mixtos. En particular, con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar óxidos mixtos con una porosidad ajustable de modo preestablecido como partículas granulares o bien esféricas de un tamaño definido, utilizándose para este fin materiales de carbón activo porosos granulares, en particular esféricos, como agentes estructurantes y conformacionales en forma de exoplantillas.
- 35 Los materiales preparables según la presente invención son adecuados para las más diversas aplicaciones, p. ej., como catalizadores o soportes de catalizador, como sorbentes (reactivos), en particular adsorbentes, para el sector de la tecnología de celdas de combustible, para el sector de los sensores de gas, etc.
- En el marco de la presente invención, bajo el aprovechamiento de las denominadas exoplantillas sobre la base de carbón activo se obtienen óxidos mixtos granulares o bien esféricos. De este modo, se pueden controlar o bien ajustar de manera preestablecida la porosidad y las propiedades de las partículas (tales como, p. ej., el diámetro de las esferas, etc.). Las partículas de óxido mixto preparadas de acuerdo con la invención disponen de una estabilidad mecánica extraordinaria y de un elevado grado de cristalinidad. Resultan óxidos mixtos con una porosidad definida en forma de partícula a base de granos o esferas con diámetros ajustables. Mediante el aprovechamiento de granos de carbón activo o bien esferas de carbón activo con propiedades ajustables de forma preestablecida (p. ej., diámetro de las partículas, porosidad, estabilidad mecánica, propiedades de la superficie, etc.) se preparan óxidos mixtos con las propiedades correspondientemente deseadas.
- 40 En el marco de la presente invención se describe, por lo tanto, la síntesis de óxidos mixtos de las más diversas composiciones mediante el aprovechamiento de esferas de carbón activo con propiedades definidas como exoplantillas. Para este fin, particularmente precursores de los óxidos, tales como, p. ej., sales de metales o alcóxidos de metales, se incorporan en solución o suspensión en los poros de las esferas de carbón activo, empleándose preferiblemente para este fin nanosoles de los correspondientes óxidos. Después del secado y eventualmente la reticulación de los óxidos mixtos o de sus precursores en los poros del carbón activo, se separa el carbón activo de forma pirolítica o bien mediante combustión. En función del compuesto de partida, pueden prepararse óxidos mixtos de los más diversos elementos, tales como, p. ej., óxidos mixtos a base de silicio, zirconio, cerio, aluminio, titanio, etc., y a saber en forma de granos o esferas porosas.
- 45 50 55
- Mediante el aprovechamiento de las esferas de carbón activo como exoplantillas con diámetros definidos de las

- partículas, porosidad definida y elevada estabilidad mecánica pueden ajustarse o bien controlarse de manera preestablecida también las propiedades de los óxidos mixtos resultantes (tales como, p. ej., diámetro de las partículas, porosidad, estabilidad mecánica, etc.). El procedimiento de acuerdo con la invención se adecúa, además, para la preparación de una pluralidad de óxidos mixtos, es decir, es universalmente aplicable - y a saber también en relación con los óxidos mixtos que hasta ahora no eran o no eran accesibles con estas propiedades.
- Mediante una modificación preestablecida de las propiedades de la superficie de las exoplantillas, en particular mediante dotación hidrofílica o hidrofóbica de las correspondientes esferas de carbón activo, se puede configurar de manera particularmente eficiente la carga con diferentes soluciones o dispersiones de los precursores de óxidos mixtos: tanto la velocidad como la cantidad de carga en las esferas de carbón activo pueden aumentarse claramente con respecto a esferas de carbón activo no modificadas.
- Además, el procedimiento de acuerdo con la invención permite también la adición adicional de endoplantillas, en particular a base de reactivos directores de la estructura o porógenos (formadores de poros), con los que se pueden crear otros sistemas de poros en los óxidos mixtos resultantes. Sistemas de poros de este tipo poseen, en particular, otras estructuras y otros intervalos de diámetros de los poros que aquellos que son provocados por la porosidad de la exoplantilla. De este modo resultan materiales jerárquicamente estructurados con una distribución bimodal o bien multimodal del tamaño de los poros.
- En particular, en el marco de la preparación de acuerdo con la invención pueden crearse también esferas o bien granos de óxidos mixtos de elevada estabilidad mecánica.
- En conjunto, los productos de óxidos mixtos se distinguen por su forma de grano o bien esfera, así como por sus propiedades ajustables de la composición química, del diámetro de la esfera y de la porosidad, así como de la estabilidad mecánica.
- En el marco de la presente invención se ha conseguido, por consiguiente, por vez primera proporcionar un procedimiento eficiente para la preparación de materiales de este tipo. Este tipo de materiales que reúnen entre sí todas las propiedades antes mencionadas no ha sido hasta ahora todavía preparado según el estado de la técnica.
- En lo que sigue, la presente invención se explica con mayor detalle con ayuda de dibujos o bien representaciones de figuras que representan ejemplos de realización preferidos. En relación con la explicación de estos ejemplos de realización preferidos de la presente invención, los cuales no son en ningún caso limitantes con relación a la presente invención, se describen también ventajas, propiedades, aspectos y características adicionales de la presente invención.
- En las representaciones de las figuras, muestran:
- Fig 1 una representación esquemática de un método de plantilla (síntesis de plantilla) con ayuda de una síntesis de endoplantilla por un lado (Fig. 1A) y una síntesis de exoplantilla por otro (Fig. 1B),
- Fig. 2 una representación esquemática del transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención utilizando tanto exoplantillas como endoplantillas para la configuración de una distribución bimodal del tamaño de poros en los productos resultantes,
- Fig. 3 fotografías REM de un carbón activo esférico empleado de acuerdo con la invención como exoplantilla (Fig. 3A), así como de un material poroso en partículas según la presente invención
- Fig. 4, isotermas de sorción de nitrógeno de partículas de óxidos mixtos porosos de acuerdo con la invención, que se preparan con exoplantilla o con endoplantilla y exoplantilla con respecto a una forma de realización no de acuerdo con la invención, que solo se prepara con endoplantilla,
- Fig. 5 distribuciones de los diámetros de los poros de partículas de óxidos mixtos porosos de acuerdo con la invención utilizando solo una exoplantilla y utilizando una endoplantilla y una exoplantilla frente a una forma de realización no de acuerdo con la invención con solo el uso de una endoplantilla,
- Fig. 6 distribuciones de los diámetros de los poros de diferentes partículas de óxidos mixtos porosos de acuerdo con la invención bajo la influencia de la porción de endoplantilla,
- Fig. 7 representaciones gráficas de isotermas de sorción de nitrógeno de partículas de óxido mixto porosas de acuerdo con la invención partiendo de exoplantillas de carbón activo diferentes,
- Fig.8 representaciones gráficas de superficies según BET de partículas de óxidos mixtos de cerio/zirconio según la presente invención en función de la proporción de cerio y zirconio respectiva,
- Fig. 9 difractogramas de polvo de rayos X de partículas de óxido mixto de cerio/zirconio de acuerdo con la invención con diferentes proporciones de óxido de cerio y zirconio,

- Fig. 10 isothermas de sorción de nitrógeno de partículas de óxido mixto de V_2O_5/TiO_2 porosas de acuerdo con la invención con un contenido variable de óxido de vanadio y óxido de titanio,
- Fig. 11 difractogramas de polvo de rayos X de partículas de óxido mixto de V_2O_5/TiO_2 porosas de acuerdo con la invención con un contenido variable de óxido vanadio y óxido de titanio,
- 5 Fig. 12 difractogramas de polvo de rayos X de productos de síntesis con exoplantillas y endoplantillas (de acuerdo con la invención), solo con exoplantilla (de acuerdo con la invención) y mediante síntesis de precipitación según el estado de la técnica (no de acuerdo con la invención),
- Fig. 13 difractogramas de polvo de rayos X de partículas de óxidos mixtos de cerio/zirconio de acuerdo con la invención del tipo $Ce_xZr_{1-x}O_2$ con $x = 0,1$ a $0,9$ con contenido variable en óxido de cerio y zirconio,
- 10 Fig. 14 fotografía REM de un óxido mixto de cerio/zirconio poroso de acuerdo con la invención.

La Fig. 1 muestra una representación esquemática de un método de plantilla (síntesis de plantilla). La representación superior conforme a la Fig. 1A muestra esquemáticamente una síntesis de endoplantilla, en el marco de la cual, la plantilla es rodeada o bien encerrada por los compuestos de partida y es separada posteriormente. En el caso de la representación inferior conforme a la Fig. 1B, por el contrario, los compuestos de partida se incorporan en la plantilla o bien sus cavidades (poros) antes de que la plantilla sea separada entonces después de la reacción realizada. En ambos casos, se obtiene una denominada impresión negativa de la plantilla. Como se ha descrito precedentemente, en la práctica se manifiestan sin embargo desviaciones en virtud de diferentes efectos, en particular en virtud de defectos de sinterización y cristalización.

20 En el marco de la presente invención pueden combinarse entre sí la síntesis de exoplantilla y de endoplantilla. Esto se representa en la Fig. 2 que muestra una representación esquemática del transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención utilizando tanto exoplantillas como endoplantillas. Para este fin, una dispersión o solución con contenido tanto en nanopartículas de óxidos de metales como en endoplantillas puede incorporarse en la exoplantilla (carbón activo esférico), tras lo cual se agrega entonces un tratamiento térmico con el fin de la calcinación y separación de la exoplantilla, así como de la endoplantilla. Resulta un producto que presenta una distribución bimodal del tamaño de poros, en donde en la representación en la figura de acuerdo con la Fig. 2, el diámetro de poros " $d_{P,1}$ " muestra el sistema de poros o bien el diámetro de los poros como consecuencia del uso de la exoplantilla y, el diámetro de poros " $d_{P,2}$ " muestra el sistema de poros o bien el diámetro de los poros como consecuencia del uso de la endoplantilla.

30 La representación de la figura conforme a Fig. 3 muestra fotografías REM de un carbón activo esférico empleado como exoplantilla de acuerdo con la invención (Fig. 3A), así como un material poroso en partículas según la presente invención (Fig. 3B), presentándose o bien obteniéndose tanto exoplantilla como producto en forma esférica. Como muestra, sin embargo, el dato a escala en las representaciones de las figuras conforme a Fig. 3A y Fig. 3B, las esferas del producto muestran diámetros claramente menores con respecto a las esferas de carbón activo empleadas, lo cual se puede atribuir a una compactación de las fases en virtud de los efectos de cristalización.

35 La Fig. 4 muestra de nuevo diferentes isothermas de sorción de nitrógeno (es decir, isothermas de adsorción así como de desorción) de partículas de óxido mixto porosas de acuerdo con la invención. Las dos curvas superiores (con el símbolo "triángulo") se refieren a productos de acuerdo con la invención que han sido preparados tanto con endoplantilla como con exoplantilla, mientras que las curvas centrales (con el símbolo "cuadrado") se refieren a productos de acuerdo con la invención que han sido preparados solo con exoplantillas. Las dos curvas inferiores (con el símbolo "círculo") son productos no de acuerdo con la invención, que solo han sido preparado utilizando endoplantilla.

40 La representación de la figura conforme a la Fig. 5 muestra de nuevo distribuciones de los diámetros de poros de partículas de óxido mixto porosas de acuerdo con la invención que se preparan con el uso de solo una exoplantilla (símbolo "cuadrado") o con el uso de una endoplantilla y exoplantilla (símbolo "triángulo"). Como comparación sirve un producto no de acuerdo con la invención que solo ha sido preparado con endoplantilla (símbolo "círculo"). Tal como muestra la Fig. 5, el uso tanto de endoplantilla como de exoplantilla conduce a una distribución bimodal de los diámetros de los poros como consecuencia de dos sistemas de poros, de los cuales uno se remite a la exoplantilla y el otro a la endoplantilla.

50 La Fig. 6 muestra de nuevo la influencia del contenido de endoplantillas sobre la configuración del segundo sistema de poros en el caso de una síntesis combinada de exoplantilla y endoplantilla.

La representación de la figura conforme a la Fig. 7 muestra de nuevo representaciones gráficas de isothermas de sorción de nitrógeno de diferentes partículas de óxidos mixtos porosas de acuerdo con la invención que han sido preparados partiendo de diferentes exoplantillas de carbón activo (véase el Ejemplo de realización 6).

55 La representación de la figura conforme a la Fig. 8 muestra una representación gráfica de superficies según BET de partículas de óxidos mixtos de acuerdo con la invención a base de óxido de cerio/óxido de zirconio según la

presente invención, en función de la proporción respectiva de cerio y zirconio, mientras que la representación de la figura correspondiente conforme a la Fig. 9 muestra los difractogramas de polvo de rayos X en cuestión de estos productos de acuerdo con la invención.

5 La representación de la Fig. 10 muestra de nuevo diferentes isothermas de sorción de nitrógeno de partículas de óxidos mixtos de V_2O_5/TiO_2 porosas de acuerdo con la invención con un contenido variable de óxido de vanadio y óxido de titanio, mientras que la Fig. 11 muestra los correspondientes difractogramas de polvo de rayos X de estos productos.

10 La Fig. 12 muestra de nuevo difractogramas de polvos de rayos X de productos de síntesis con exoplantilla y endoplantilla (de acuerdo con la invención), solo con exoplantilla (asimismo de acuerdo con la invención), así como mediante síntesis de precipitación según el estado de la técnica (no de acuerdo con la invención).

La Fig. 13 muestra difractogramas de polvo de rayos X de partículas de óxidos mixtos de cerio/zirconio de acuerdo con la invención, del tipo $Ce_xZr_{1-x}O_2$ con $x = 0,1$ a $0,9$ con un contenido variable en óxido de cerio y zirconio, mientras que la Fig. 14 muestra una fotografía REM de un óxido mixto de cerio/zirconio poroso de acuerdo con la invención.

15 Las representaciones de las figuras precedentemente explicadas se explican todavía de forma adicional también en el marco de los ejemplos de realización de acuerdo con la invención.

Ejecuciones, alteraciones, variaciones, modificaciones, particularidades y ventajas adicionales de la presente invención se pueden reconocer y realizar sin más por el experto en la materia al leer la descripción, sin que abandone con ello el marco de la presente invención.

20 La presente invención se explica con ayuda de los siguientes ejemplos de realización, que en ningún caso, sin embargo, deben limitar la presente invención.

Ejemplos de realización:

Ejemplo de realización 1:

25 Para la síntesis de partículas de óxidos mixtos de cerio/zirconio porosas de acuerdo con la invención se preparó primeramente un sol común de nanopartículas de dióxido de cerio y nanopartículas de dióxido de zirconio. Las nanopartículas en cuestión se obtuvieron mediante precipitación partiendo de correspondientes sales precursoras de los dos metales antes mencionados.

30 El sol de nanopartículas de dióxido de zirconio se obtuvo de la siguiente forma: hidróxido de zirconio $Zr(OH)_4$ se precipitó con agitación en una solución acuosa de 7,28 g de $ZrOCl_2$ en 75 g de agua desionizada mediante la adición de una solución amoniacal hasta un valor del pH de 8,4. Después de una hora adicional con agitación a temperatura ambiente, el precipitado se separó por filtración y se lavó hasta la neutralidad del agua de lavado con agua desionizada, añadiéndose a continuación a la torta de filtración con contenido en agua, agua desionizada hasta una masa total de 29 g y suspendiéndose con 1,6 ml de una solución de HNO_3 al 65%. El sol de nanopartículas de dióxido de zirconio se obtuvo después del tratamiento de esta suspensión durante 120 min en un baño de ultrasonidos. De manera correspondiente, se preparó un sol de nanopartículas de dióxido de cerio. Mediante la reunión de los dos soles se forma un sol que contiene tanto nanopartículas de dióxido de zirconio como nanopartículas de dióxido de cerio.

40 Una parte del sol se empleó como tal. Otra parte del sol se proveyó con diferentes cantidades de una endoplantilla (copolímero de tres bloques del tipo Pluronic® de BASF, Ludwigshafen, Alemania, un copolímero de bloques a base de óxido de etileno y óxido de propileno [= poloxámero]); la cantidad molar del copolímero de tres bloques ("TBC") se indica con relación a la cantidad total de metal (es decir, zirconio y cerio) en el sol (" $n_{TBC}/n_{metales}$ ").

45 En una siguiente etapa, 2,5 g de esferas de carbón activo se impregnaron, después del secado a 110 °C al aire de carbón activo de Adsor-Tech GmbH, Premnitz, Alemania [superficie según BET: 1.748 m²/g, volumen total de poros según Gurvich: 2 cm³/g, diámetro de las esferas: 0,45 a 0,50 mm) con los soles de nanopartículas previamente preparados. Después del secado a 60 °C, las esferas de carbón activo cargadas de esta manera se calcinaron después a 600 °C durante cinco horas en una corriente de aire de 40 cm³/min con el fin de separar el carbono mediante pirolisis. A partir de las esferas de CeO_2/ZrO_2 incoloras, así obtenidas, se separaron por tamizado fracciones de grano en el intervalo de 0,2 a 0,4 mm.

50 Con fines comparativos se llevaron a cabo también síntesis, por una parte, sin esferas de carbón activo (es decir, sin exoplantilla) (no de acuerdo con la invención) y, por otra parte, sin copolímero de tres bloques, pero con esferas de carbón activo (de acuerdo con la invención) y para una comparación ulterior solo con copolímero de tres bloques ($n_{TBC}/n_{metales} = 0,020$) (no de acuerdo con la invención). Además, para la comparación ulterior se preparó un óxido mixto de cerio/zirconio mediante precipitación común en una solución acuosa (no de acuerdo con la invención).

La morfología de las partículas de los sólidos obtenidos se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido

(REM, Philips, ESEM XL 30 FEG) el sistema de poros mediante sorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Micromeritics, ASAP 2010) y las fases presentes mediante difracción de rayos X de las muestras previamente tratadas con mortero (XRD, Siemens, D5000).

5 Partiendo de un sol común de nanopartículas de dióxido de zirconio y nanopartículas de dióxido de cerio y de un carbón activo esférico como exoplantilla se preparó un óxido mixto de zirconio/cerio poroso de acuerdo con la invención en forma de partículas. Las fotografías al microscopio electrónico de barrido de las esferas de exoplantilla (véase la Fig. 3A) y del producto (véase la Fig. 3B) demuestran que también el producto final se obtuvo en forma de esferas. La parte predominante de las esferas obtenidas ($< 80\%$ en masa) posee un diámetro en el intervalo de 0,2 a 0,4 mm. El menor diámetro de las esferas del producto con respecto a las esferas de carbón activo empleadas se puede atribuir a una compactación de las fases en virtud de efectos de cristalización que tiene lugar mediante combustión en la separación del carbón activo. La estabilidad mecánica de las partículas de acuerdo con la invención es también claramente mayor que la de productos comparativos que se obtienen después de la impregnación de las esferas de carbón activo con una solución de las sales de metales en lugar del nanosol.

15 Las fotografías REM de una superficie de rotura de los productos obtenidos confirma que en el caso de la síntesis no solo ha tenido lugar una simple aglomeración de nanopartículas, sino que en el interior de las partículas se ha formado una red de óxido mixto de cerio/zirconio con un sistema de poros que se asemeja en su configuración a la exoplantilla de carbono original.

20 También la superficie específica determinada mediante sorción de nitrógeno confirma una porosidad acusada de las partículas de acuerdo con la invención preparadas con exoplantilla (véase la Tabla 1). Por el contrario, en ausencia de la exoplantilla resulta un producto con una superficie específica de solo $5\text{ m}^2/\text{g}$ (véase la Tabla 1). También con respecto a un producto preparado mediante síntesis de precipitación convencional, la superficie específica del producto sintetizado con la exoplantilla de carbón activo es significativamente más elevada; lo correspondiente es válido para los volúmenes específicos de poros que asimismo se recogen en la Tabla 1.

25 El efecto ventajoso de la exoplantilla de carbono sobre la configuración de un sistema de poros abiertos se manifiesta, además, en un diámetro de poros medio esencialmente mayor con respecto a los productos preparados en ausencia del carbono o con respecto a los productos preparados mediante precipitación ($15,4\text{ nm}$ frente a $8,2\text{ nm}$ o bien $5,9\text{ nm}$, véase la Tabla 1). Este diámetro de los poros se encuentra también claramente por encima del diámetro de los poros de las esferas de carbón activo empleadas. Dado que el carbón activo posee, además, también microporos, el sistema de poros de las esferas de producto no puede interpretarse como impresión negativa directa del sistema de poros de carbón activo.

30 También la isoterma de sorción de nitrógeno del tipo IV con una histéresis característica a $p/p_0 < 0,7$ apunta a un material principalmente mesoporoso (véase la Fig. 4, en particular la parte de la izquierda); la distribución del diámetro de los poros con un máximo a aprox. 10 nm es, sin embargo, amplia (véase la Fig. 4, en particular la parte de la derecha).

35 Como muestra además el difractograma de polvo de rayos X, no se presenta separación de fase alguna entre CeO_2 y ZrO_2 . Además, el ZrO_2 se presenta predominantemente como fase tetragonal, mientras que el CeO_2 se presenta predominantemente como fase cúbica. Con un contenido variable en cerio y/o zirconio, varían las fases cristalinas (véanse las Figs. 9 y 13). Estos hallazgos corresponden a la estabilización previamente mencionada de una fase termodinámicamente inestable en la cristalización bajo la limitación en el espacio en los poros de carbón activo empleado como exoplantilla.

40 Como se ha descrito previamente, puede generarse un sistema de mesoporos adicional, al añadir al nanosol para la impregnación de las esferas de carbón activo adicionalmente una endoplantilla a base del copolímero de tres bloques Pluronic® de BASF. Después de la síntesis en presencia de endoplantilla y exoplantilla se presenta de nuevo un óxido mixto esférico con una distribución similar del tamaño de las partículas que en el caso de la síntesis con exoplantilla sola. Frente al material obtenido solo con exoplantilla, la capacidad de sorción de nitrógeno está claramente incrementada (véase la Fig. 5, en particular la parte de la izquierda). En la distribución del diámetro de los poros se manifiesta un máximo adicional a aproximadamente 3 nm . Esto confirma la formación de un sistema de poros adicional con dimensiones que son casi un orden de magnitud menor que las de los poros que se obtienen en virtud de la exoplantilla de carbón activo. Un sistema de poros con un máximo similar se forma también cuando la síntesis solo se lleva a cabo en presencia de la endoplantilla (véase la Fig. 5, en particular la parte de la derecha); no obstante, resulta entonces también una superficie específica esencialmente menor (véase la Tabla 1). Además, la distribución del diámetro de los poros a atribuir a la exoplantilla de carbón activo se amplía a valores mayores, y su máximo se desplaza desde aproximadamente 10 nm en ausencia de la endoplantilla hasta aproximadamente 20 nm en presencia de ambas plantillas (véase la Fig. 5, en particular la parte de la derecha). La demanda de espacio adicional de la endoplantilla en la cristalización de los óxidos mixtos en los poros de la exoplantilla de carbón activo podría ser responsable de ello, sin querer establecer, sin embargo, una determinada teoría o explicación.

55 Como muestra el difractograma de polvos de rayos X del producto de síntesis con endoplantilla y exoplantilla (véase la Fig. 12), se forma una mayor proporción de la fase monoclinica de ZrO_2 que cuando solo se utiliza la endoplantilla; evidentemente, la presencia de la endoplantilla reduce el efecto estabilizante de la exoplantilla de carbón activo a la

fase de producto tetragonal.

Con el fin de entender mejor la influencia de la endoplantilla sobre la formación del sistema de poros adicional, su contenido se varió en el nanosol utilizado para la impregnación de la exoplantilla de carbón activo. En el caso de proporciones de $n_{TBC}/n_{metal} = 0,014$, la adición de la endoplantilla permanece prácticamente sin influencia alguna sobre la distribución del diámetro de los poros del producto final (véase la Fig. 6). Solo en el caso de proporciones $n_{TBC}/n_{metal} = 0,017$ o superior se manifiesta en la distribución del diámetro de los poros el máximo adicional a aprox. 3 nm (véase la Fig. 6). Además, la superficie específica y el volumen de poros aumentan entonces notoriamente (véase la Tabla 1). Si la proporción de la endoplantilla se aumenta a $n_{TBC}/n_{metal} = 0,027$, también aumenta claramente la proporción del sistema de mesoporos en 3 nm, y la distribución del diámetro de poro de los poros formados en virtud de la exoplantilla se desplaza a valores menores (véase la Fig. 6). Una posible explicación de ello (sin desear limitarse a una determinada teoría), es que la endoplantilla adopta mayores proporciones del sistema de poros de la exoplantilla de carbón activo que ya no está a disposición para las partículas del nanosol.

Como conclusión, se puede establecer lo siguiente: mediante la impregnación de partículas de carbón activo esféricas con un nanosol común de óxido de zirconio y óxido de cerio bajo subsiguiente separación del carbón activo mediante combustión (síntesis de exoplantilla) puede sintetizarse material de óxido mixto de zirconio/cerio en partículas altamente poroso de acuerdo con la invención con una morfología definida de las partículas y una elevada cristalinidad. Si en la síntesis se utiliza, adicionalmente a la exoplantilla de carbón activo, también además una endoplantilla (p. ej., copolímero de tres bloques), se obtiene un sistema de poros jerárquicamente estructurado con una distribución bimodal del diámetro de poros con máximos en torno a 3 nm o bien a 20 nm. La proporción del sistema de poros provocado por la endoplantilla se puede ajustar de manera preestablecida mediante la cantidad de la endoplantilla añadida.

La superficie específica y el volumen específico de los poros de los productos de acuerdo con la invención son un múltiplo mayor que para un producto sintetizado mediante precipitación convencional.

La combinación de exoplantillas y endoplantillas abre la posibilidad de preparar de manera preestablecida y de manera sencilla otros óxidos de metales y óxidos mixtos de metales cristalinos, pero también amorfos, con un sistema de poros bimodal jerárquicamente estructurado y, al mismo tiempo, una morfología definida de las partículas.

Tabla 1

Ensayo	Propiedades del producto		
	Superficie BET / $m^2 g^{-1}$	Volumen total de poros $V_{BJH} / cm^3 g^{-1}$	Diámetro de poros D_{BJH} / nm
Síntesis de precipitación (estado de la técnica)*	68	0,11	5,9
sin exo- o endoplantilla (n. d.)*	5	< 0,01	8,2
solo con endoplantilla * ($n_{TBC}/n_{Metales} = 0,020$)	41	0,07	5,5
solo con exoplantilla	104	0,42	15,4
con exo- y endoplantilla ($n_{TBC}/n_{Metales} = 0,007$)	115	0,54	18,5
con exo- y endoplantilla ($n_{TBC}/n_{Metales} = 0,014$)	120	0,56	22,4
con exo- y endoplantilla ($n_{TBC}/n_{Metales} = 0,017$)	125	0,60	18,8
con exo- y endoplantilla ($n_{TBC}/n_{Metales} = 0,020$)	137	0,70	20,7
con exo- y endoplantilla ($n_{TBC}/n_{Metales} = 0,027$)	161	0,62	14,7
1) Los ensayos caracterizados con “*” son ensayos no de acuerdo con la invención. 2) TBC = copolímero de tres bloques			

Ejemplo de realización 2:

Con el fin de examinar la influencia de la modificación de la superficie de la exoplantilla empleada, se prepararon diferentes exoplantillas modificadas en superficie y se impregnaron con diferentes nanosoles a base de nanopartículas de dióxido de cerio y nanopartículas de dióxido de zirconio.

- 5 La generación de superficies de exoplantillas polares o bien hidrofílicas tuvo lugar mediante tratamiento térmico de oxidación en presencia de una atmósfera con contenido en oxígeno en el marco de la activación en la preparación del carbón activo o bien mediante oxidación química del carbón activo acabado con un agente oxidante químico adecuado (p. ej., ácido nítrico o peróxido de hidrógeno). Las exoplantillas ajustadas de forma polar o bien hidrofílica de este modo se impregnaron con nanosol acuoso a base de nanopartículas de dióxido de cerio y nanopartículas de dióxido de zirconio. La realización del ensayo tuvo lugar conforme al Ejemplo de realización 1.

La generación de superficies hidrofóbicas de exoplantillas tiene lugar mediante el tratamiento reductivo con hidrógeno. Las exoplantillas ajustadas de forma hidrofóbica de esta manera se impregnaron con nanosol orgánico en n-hexano a base de nanopartículas de dióxido de cerio y nanopartículas de dióxido de zirconio. La realización del ensayo tiene lugar conforme al Ejemplo de realización 1.

- 15 Los productos obtenidos de este modo muestran, en comparación con ensayos en los que se empleó exoplantilla no modificada, un rendimiento adicionalmente incrementado, en particular en relación con una mejora adicional de la superficie según BET y del volumen total de los poros. También las propiedades mecánicas, así como las catalíticas están mejoradas con respecto a los ensayos con la exoplantilla no modificada.

Los resultados del ensayo se recopilan en la siguiente Tabla 2.

20

Tabla 2

Ensayo	Propiedades del producto		
	Superficie BET / m ² g ⁻¹	Volumen total de poros V _{BJH} / cm ³ g ⁻¹	Diámetro de poros D _{BJH} / nm
Exoplantilla no pre-tratada			
solo con exoplantilla	104	0,42	15,4
con exo- y endoplantilla (n _{TBC} /n _{Metales} = 0,020)	137	0,70	20,7
Exoplantilla ajustada de forma hidrofílica/polar mediante tratamiento térmico de oxidación y sol de nanopartículas acuoso			
solo con exoplantilla	145	0,73	16,0
con exo- y endoplantilla (n _{TBC} /n _{Metales} = 0,020)	178	0,95	21,5
Exoplantilla ajustada de forma hidrofílica/polar mediante tratamiento térmico de oxidación con HNO₃ y H₂O₂ y sol de nanopartículas acuoso			
solo con exoplantilla	149	0,74	15,9
con exo- y endoplantilla (n _{TBC} /n _{Metales} = 0,020)	185	0,98	21,2
Exoplantilla ajustada de forma hidrofóbica mediante tratamiento reductivo con H₂ y sol de nanopartículas orgánico en n-hexano			
solo con exoplantilla	155	0,79	15,2
con exo- y endoplantilla (n _{TBC} /n _{Metales} = 0,020)	190	0,99	20,1

Ejemplo de realización 3:

De manera correspondiente a como se describe para los Ejemplos de realización 1 y 2, se llevó a cabo la síntesis de partículas de óxidos mixtos de óxido de vanadio/óxido de titanio porosas de acuerdo con la invención con contenidos variables en óxido de vanadio y óxido de titanio (véanse las Figs. 10 y 11).

- 5 Para la síntesis de las partículas de óxidos mixtos de óxido de vanadio/óxido de titanio porosas de acuerdo con la invención se preparó primeramente un sol de nanopartículas de óxido de vanadio y nanopartículas de óxido de titanio. La realización del ensayo tuvo lugar de manera correspondiente a los Ejemplos de realización 1 y 2.

Ejemplo de realización 4:

- 10 De manera correspondiente a la descrita para los Ejemplos de realización 1 a 3, se llevaron a cabo las síntesis de partículas de óxidos mixtos porosas de acuerdo con la invención, de las siguientes combinaciones: Al₂O₃/SiO₂; óxido de hierro/óxido de manganeso; óxido de cobre/óxido de manganeso; MoO₃/Bi₂O₃; ZrO₂/óxido de hierro; ZrO₂/óxido de manganeso; ZrO₂/SiO₂; ZrO₂/TiO₂. Se obtuvieron resultados análogos a los de los Ejemplos de realización 1 a 3.

Ejemplo de realización 5:

- 15 Las partículas de óxido mixto de acuerdo con la invención se sometieron a ensayo para diferentes aplicaciones catalíticas y proporcionaron allí extraordinarios resultados.

En particular, partículas de óxidos mixtos de acuerdo con la invención a base de CeO₂/ZrO₂ mostraron resultados extraordinarios en el tratamiento catalítico de gases de escape de motores de combustión, mientras que partículas de óxido mixto de acuerdo con la invención a base de V₂O₅/TiO₂ mostraron resultados extraordinarios en la separación catalítica de óxidos de nitrógeno a partir de gases de escape industriales.

- 20 Ejemplo de realización 6:

- 25 En otra serie de ensayos con una realización correspondiente del ensayo a la del Ejemplo de realización 1, se examinó la influencia de las propiedades de la exoplantilla sobre los productos finales resultantes. Para este fin, en las distintas tandas de ensayo se emplearon distintos carbones activos de Adsor-Tech GmbH, Premnitz, Alemania, como exoplantillas. Las propiedades de la textura de las esferas de carbón activo empleadas para la síntesis de las plantillas se recopilan en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Carbón activo empleado (exoplantilla)	Propiedades de la exoplantilla			
	BET / m ² g ⁻¹	Volumen total de poros V _{Gurvich} / cm ³ g ⁻¹	Diámetro medio de poros / nm	Volumen de microporos cm ³ g ⁻¹
Nº 1	1.439	0,7013	1,904	0,5741
Nº 2	1.938	1,2270	2,334	0,8333
Nº 3	1.560	1,1970	2,950	0,5910
Nº 4	1.748	1.9890	4,349	0,5475
Nº 5	1.663	2.4210	5,590	0,5327
Nº 6	*	3,2	*	*
Nº 7	*	2,5	*	*

* = ningún dato del fabricante

Las propiedades de la textura o bien los datos de los materiales porosos en partículas resultantes según la presente invención, que se prepararon con las distintas exoplantillas de carbón activo se recopilan en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Producto partiendo de exoplantilla	Propiedades de los productos			
	BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{BJH}} / \text{nm}$	Superficie SP ($p/p_0 = 0,25$) / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Nº 1	128	0,4	17	127
Nº 2	160	0,4	12	159
Nº 3	187	0,5	24	185
Nº 4	105	0,5	14	102
Nº 5	191	0,6	17	188
Nº 6	134	0,4	24	133
Nº 7	193	0,4	12	190

Ejemplo de realización 7:

- 5 Se llevaron a cabo otros ejemplos de preparación de manera correspondiente a los ejemplos precedentemente descritos que se explican con mayor detalle en lo que sigue. En la medida en que no se indique lo contrario, pasan a emplearse materiales de partida idénticos a los de los ejemplos precedentes.

Dióxido de zirconio (síntesis con propilato de zirconio(IV)); (no de acuerdo con la invención)

- 10 Se preparó una mezcla a base de diferentes partes en volumen de propilato de zirconio(IV) (Aldrich, al 70% en peso en propanol) y ciclohexano (Fluka, al 99,5%) de 100:0 y 50:50. Carbón activo esférico se impregnó en seco con estas mezclas, es decir, el volumen añadido de solución de precursor correspondía al volumen de poros de la masa de carbón activo empleada. De esta forma, p. ej. 5 g de carbón activo se impregnaron con una mezcla de 5 ml de solución de propilato de zirconio(IV) y 5 ml de ciclohexano. El procedimiento puede llevarse a cabo para masas de carbón activo en el intervalo de 1 a 20 g. Con el fin de introducir la hidrólisis del precursor de zirconio, se añadió agua desionizada ($0,2 \text{ ml g}^{-1}$ de carbón activo). El carbono cargado se secó a 383 K durante 24 h. A continuación, el
- 15 material se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min^{-1} , corriente de aire de 40 ml min^{-1}).

Dióxido de zirconio (síntesis con sol de nanopartículas); (no de acuerdo con la invención)

- 20 La síntesis del sol de dióxido de zirconio se llevó a cabo según Deshpande et al. (A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, Chem. Mater. 16 (2004) 2599). En este caso, se llevó a cabo una precipitación de nanopartículas en un medio de carácter ácido o básico según la siguiente prescripción. En el caso de la síntesis, la cantidad de sustancia empleada de zirconio se mantuvo constante al volumen específico de los poros de los carbones activos ($n_{\text{Zr}}/V_{\text{AK}} = 4,52 \text{ mmol g}^{-3}$). Para la preparación del sol de nanopartículas, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, al 99%) se disolvió en agua desionizada. Para la precipitación en un medio ácido se añadió gota a gota NaOH 1 N hasta alcanzar un $\text{pH} = 7$. Una precipitación bajo condiciones básicas se llevó a cabo con la adición gota a gota de solución de NH_3 (al 25% en peso en agua) hasta un valor del pH de 8,4. El precipitado se envejeció a temperatura ambiente durante 60 min y seguidamente se separó por filtración y se lavó con agua desionizada. A la torta de filtración se añadió agua desionizada y HNO_3 (al 65% en peso) hasta alcanzar una composición molar de $\text{ZrO}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ de 1:0,4:1283. Después de una hora en el baño de ultrasonidos se formó un sol lechoso. Una masa calculada de carbón activo en el intervalo de 1 a 10 g se impregnó con el sol de nanopartículas y se secó al aire a 333 K durante 48 h. A continuación, el material se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min^{-1} , corriente de aire de 40 ml min^{-1}).
- 30

Dióxido de zirconio (síntesis con sol de nanopartículas y copolímero de tres bloques); (no de acuerdo con la invención)

- 35 La síntesis del sol de nanopartículas se llevó a cabo tal como se describe arriba. Al sol de nanopartículas con la composición molar $\text{ZrO}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ de 1:0,4:1283 se añadió el copolímero de tres bloques (PEO-PPO-PEO) del tipo Pluronic F77® (BASF). La relación de ingredientes del copolímero de tres bloques (TBC) a zirconio en el sol de nanopartículas se varió entre 0 y 0,027. Así, p. ej., 1 a 5 g de carbón activo se impregnaron con un sol de nanopartículas con una relación de $n_{\text{TBC}}/n_{\text{Zr}} = 0,20$ y se secaron al aire a 333 K durante 48 h. A continuación, el material se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min^{-1} , corriente de aire de 40 ml min^{-1}).

Dióxido de cerio (síntesis con sol de nanopartículas); (no de acuerdo con la invención)

- 5 En el caso de la síntesis se mantuvo constante la cantidad de sustancia empleada de cerio al volumen específico de los poros de los carbones activos ($n_{\text{cerio}}/V_{\text{AK}} = 4,52 \text{ mmol g cm}^{-3}$). Para la preparación del sol de nanopartículas, un precursor de cerio, tal como nitrato de cerio(III) hexahidrato (Aldrich, 99%) o cloruro de cerio(III) heptahidrato (Aldrich, > 98%) se disolvió en agua desionizada, típicamente en concentraciones de 2 a 6 mol l⁻¹. Con el fin de precipitar el hidróxido de metal, bajo agitación y gota a gota se añadió solución amoniacal al 25% en peso hasta alcanzar un valor del pH entre 10 y 11. El precipitado se envejeció a temperatura ambiente durante 60 min. A continuación, el precipitado obtenido se separó por filtración y lavó hasta que el valor del pH del agua de lavado era neutro. La torta de filtración obtenida se suspendió con agua desionizada y HNO₃ (al 65% en peso en H₂O), con el fin de obtener una composición molar de CeO₂:HNO₃:H₂O de 1:0,5:1283. Después del tratamiento en el baño de ultrasonidos se formó, al cabo de dos horas, un sol blanquecino. A continuación, carbón activo (1 a 10 g) se impregnó con el sol de nanopartículas y se secó al aire durante 48 horas a 333 K. A continuación, el material obtenido se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min⁻¹, corriente de aire de 40 ml min⁻¹).

Óxidos mixtos de cerio/zirconio (síntesis con sol de nanopartículas)

- 15 Un sol de nanopartículas basado en Ce_xZr_{1-x}O₂ con relaciones de cantidades de sustancia de los precursores de sales de metales nitrato de cerio(III)-hexahidrato (Aldrich, 99%) o cloruro de cerio(III) heptahidrato (Aldrich, > 98%) y óxido-cloruro de zirconio(IV) octahidrato (Fluka, 99%) con $x = 0,1$ a 0,9 se preparó según Deshpande et al. En el caso de las síntesis, se mantuvo constante la cantidad de sustancia empleada de Ce_xZr_{1-x}O₂ al volumen específico de poros de los carbones activos ($n_{\text{Zr}}/V_{\text{AK}} = 4,52 \text{ mmol g cm}^{-3}$). Las sales de metales correspondientes se disolvieron en agua desionizada. Con el fin de precipitar el hidróxido de metal, bajo agitación y gota a gota se añadió solución amoniacal al 25% en peso hasta alcanzar un valor del pH entre 10 y 11. El precipitado se envejeció a temperatura ambiente durante 60 min. A continuación, el precipitado obtenido se separó por filtración y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración obtenida se suspendió con agua desionizada y HNO₃ (al 65% en peso en H₂O), con el fin de obtener una composición molar de Ce_xZr_{1-x}O₂:HNO₃:H₂O de 1:0,5:1283. Después del tratamiento en el baño de ultrasonidos se formó, al cabo de dos horas, un sol blanquecino. A continuación, carbón activo (1 a 10 g) se impregnó con el sol de nanopartículas y se secó al aire durante dos días a 333 K. A continuación, el material obtenido se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min⁻¹, corriente de aire de 40 ml min⁻¹).

Síntesis de pentóxido de vanadio (síntesis con isopropilatos de metales); (no de acuerdo con la invención)

- 30 Esferas de carbón activo (1 a 5 g) se impregnaron en seco con VO(OⁱPr)₃ (Alfa Aesar, 96%; 1,99 ml por cada 1 g de carbón activo). Esta mezcla se envejeció durante un día con el fin de condensar en presencia de la humedad del aire. Después, el producto se secó al aire a 383 K y, a continuación, se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min⁻¹, corriente de aire de 40 ml min⁻¹).

Óxidos mixtos de vanadio/titanio (síntesis con isopropilatos de metales)

- 35 Ti(OⁱPr)₄ (Aldrich, 97%) y VO(OⁱPr)₃ (Alfa Aesar, 96%) se mezclaron entre sí en diferentes relaciones de cantidades de sustancia ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{V}} = 99/1, 95/5, 90/10, 80/20$). A continuación se impregnaron en seco con ello esferas de carbón activo (1 a 5 g) (1,99 ml por cada 1 g de carbón activo). Los materiales obtenidos se envejecieron durante un día con el fin de condensar en presencia de la humedad del aire. A continuación, el producto se secó al aire a 383 K, y a continuación se calcinó durante 5 h a 873 K (tasa de caldeo: 2 K min⁻¹, corriente de aire de 40 ml min⁻¹).

Dióxido de titanio (síntesis con isopropilatos de metales); (no de acuerdo con la invención)

- 40 Carbón activo (1 a 10 g) se impregnó en seco con Ti(OⁱPr)₄ (Aldrich, 97%). Al carbón activo cargado se añadió agua desionizada (0,2 ml g⁻¹ de carbón activo) con el fin de iniciar la hidrólisis. El producto se secó al aire a 383 K y, a continuación, se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min⁻¹, corriente de aire de 40 ml min⁻¹).

Dióxido de titanio (síntesis con sol de nanopartículas); (no de acuerdo con la invención)

- 45 En el caso de las síntesis, la cantidad de sustancia empleada de titanio se mantuvo constante al volumen específico de los poros de los carbones activos ($n_{\text{Ti}}/V_{\text{AK}} = 4,52 \text{ mmol g cm}^{-3}$). Tetracloruro de titanio(IV) (Fluka, 98%) se añadió a temperatura ambiente gota a gota a etanol (Merck, al 99,8%) ($n_{\text{Ti}}/V_{\text{EtOH}} = 0,425 \text{ mol L}^{-1}$). La reacción condujo a la formación de gases de HCl y Cl₂. Se formó una solución transparente amarillenta que se envejeció durante otros 30 min a la temperatura ambiente. Con el sol de nanopartículas obtenido de esta manera se impregnó carbón activo esférico (1 a 10 g) y se secó al aire a 333 K durante 48 h. A continuación, el carbón activo cargado se calcinó a 873 K durante 5 h (tasa de caldeo: 2 K min⁻¹, corriente de aire de 40 ml min⁻¹).

Ejemplo de realización 8:

- 55 En lo que sigue se describen los experimentos para la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno (NO) con hidrocarburos (propeno) como agente reductor. Para la realización de los experimentos catalíticos se utilizó un sistema de aparatos de flujo con un reactor de lecho fijo de vidrio de cuarzo. El reactor de flujo se cargó con una mezcla a base de 200 mg de corindón y 200 mg de catalizador con una fracción de grano de 100 a 300 µm.

La carga se fijó en el reactor con lana de cuarzo (Merck, > 98%). El gas de reacción consistía en C₃H₆ (Air Liquide, en He, > 99,99 % en vol.), NO (Messer, en He, > 99,99 % en vol.), O₂ (Linde, 99,999 % en vol.) y He (Air Liquide, > 99,99 % en vol.). En este caso, He servía como gas portador. El caudal total ascendió a 100 cm³ min⁻¹. Todos los experimentos se llevaron a cabo a la presión ambiente.

- 5 El tiempo de permanencia W/F modificado asciende en los experimentos catalíticos aquí llevados a cabo a 0,12 g s cm⁻³. En este caso, W corresponde a la masa de catalizador empleada y F al caudal total de la corriente de reaccionante gaseosa. Como detector pasó a emplearse un analizador de infrarrojo no dispersivo (tipo URAS 10 E, razón social *Hartmann & Braun*). Con ello, en el gas de reacción se pudieron detectar CO₂, C₃H₆, NO y N₂O. Al detector se le antepuso un convertidor (tipo CGK-O, razón social *Hartmann & Braun*), dado que NO₂ no puede ser detectado por el analizador. La regulación de la instalación y el registro de datos tuvieron lugar mediante un ordenador con unidad de control conectada (software WorkBench PC 2.1.0, razón social Strawberry Tree). En este caso, se asumieron tasas de caldeo y enfriamiento constantes.

- 10 La muestra de catalizador respectiva se calienta hasta 400 °C en una corriente de helio (100 cm³ min⁻¹) con una tasa de caldeo de 10 K min⁻¹ y se activa durante 1 h a esta temperatura. Después del enfriamiento hasta 200 °C en el espacio de 75 min, comienza el perfil escalonado de la temperatura. Con el comienzo del perfil escalonado se introduce a través del catalizador la mezcla de gas de reacción. Las etapas de temperatura ascienden en cada caso a 50 °C a una tasa de caldeo de 10 K min⁻¹. Las mesetas de temperatura a 200, 250, 300 y 350 °C se mantuvieron en cada caso durante 2 h y a 400, 450, 500, 550 y 600 °C en cada caso durante 1 h hasta el ajuste de un estado estacionario. Finalmente, la corriente de helio se enfría a 60 °C con una velocidad de flujo de 60 cm³ min⁻¹.

- 20 La analítica tuvo lugar mediante análisis infrarrojo no dispersivo. El proceso de medición del URAS 10 E se basa en la propiedad de los gases heteroatómicos de absorber radiación infrarroja en el intervalo de longitudes de onda $l = 2$ a 8 mm. Entre la absorción medida y la concentración del componente de medición existe, según Lambert-Beer, una relación exponencial. La electrónica de tratamiento proporciona una señal de isocorriente lineal que es almacenada por la unidad de control, el PC, en forma de un archivo ASCII. La evaluación tiene lugar con el programa de análisis Origin.

- 25 Se examinó un catalizador comparativo usual en el comercio a base de TiO₂ soportado. Este catalizador investigado (es decir, solo TiO₂ sobre soporte) no muestra actividad alguna para la HC-SCR bajo las condiciones utilizadas: la conversión alcanzada de NO se ha de atribuir al corindón añadido. Resultados equiparables se obtienen también para un catalizador comparativo usual en el comercio a base de V₂O₅ soportado (es decir, solo V₂O₅ sobre soporte).
- 30 En comparación con ello, el sistema catalítico de acuerdo con la invención a base de V₂O₅-TiO₂ muestra conversiones extraordinarias; la conversión de NO aumenta constantemente con las temperaturas crecientes, lo cual se ha de atribuir ante todo a la formación de N₂O. El sistema catalítico de acuerdo con la invención a base de V₂O₅-TiO₂ dispone también una elevada selectividad para la formación de N₂O, superior al 80%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí mediante el método de plantilla, caracterizado por que

5 (a) primero, en una primera etapa del procedimiento, nanopartículas de óxidos de metales de al menos dos metales diferentes entre sí se incorporan en los poros de un material de la matriz tridimensional poroso ("exoplantilla"), presentando las nanopartículas tamaños de partículas en el intervalo de 0,1 nm a 2.000 nm y empleándose como material de la matriz tridimensional poroso carbón activo en forma de partículas, siendo modificado el material de la matriz en su superficie y teniendo lugar la modificación en superficie mediante tratamiento oxidativo o reductor del material de la matriz; y

10 (b) seguidamente, en una segunda etapa del procedimiento, el material de la matriz cargado con nanopartículas es sometido a un tratamiento térmico con el fin de una separación del material de la matriz al menos parcial, preferiblemente con una separación del material de la matriz al menos esencialmente completa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

15 por que las nanopartículas se incorporan en forma de una dispersión o de una solución coloidal, en particular en forma de un sol, en los poros del material de la matriz, en particular en donde la dispersión o solución coloidal es sobre una base acuosa o una base orgánica, preferiblemente está configurada sobre una base acuosa; y/o

por que la incorporación de las nanopartículas en los poros del material de la matriz tiene lugar mediante impregnación del material de la matriz con una dispersión o solución coloidal, en particular un sol, que contiene las nanopartículas; y/o

20 por que las nanopartículas, en particular las dispersiones o soluciones coloidales, preferiblemente soles de las nanopartículas se obtienen mediante precipitación, en particular partiendo de soluciones o dispersiones de sales u otras sustancias precursoras, en particular alcóxidos, de los metales en cuestión; en particular, en donde a la etapa de procedimiento de la incorporación de la dispersión o solución coloidal, en particular del sol con contenido en nanopartículas en los poros del material de la matriz se agrega, antes de la realización del tratamiento térmico de acuerdo con la etapa (b) del procedimiento, primeramente una etapa del procedimiento de secado.

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

por que los tamaños de partícula de las nanopartículas son menores que los diámetros de los poros del material de la matriz y/o por que la relación de los diámetros de los poros del material de la matriz a los tamaños de partícula de las nanopartículas es $> 1:1$, en particular al menos 1,25:1, preferiblemente al menos 1,5:1, preferiblemente al menos 1,75:1, de manera particularmente preferida al menos 2, de manera muy particularmente preferida al menos 5, todavía más preferiblemente al menos 10, todavía más preferiblemente al menos 20, todavía más preferiblemente al menos 50, y/o

35 por que las nanopartículas presentan tamaños de partículas en el intervalo de 0,5 nm a 1.000 nm, preferiblemente de 0,75 nm a 750 nm, de manera particularmente preferida de 1 nm a 500 nm, de manera muy particularmente preferida de 1 nm a 250 nm, y/o por que las nanopartículas presentan tamaños de partículas medios (D50) en el intervalo de 0,1 nm a 500 nm, en particular de 0,2 nm a 100 nm, preferiblemente de 0,5 nm a 50 nm, de manera particularmente preferida de 1 nm a 25 nm, todavía más preferiblemente de 2 a 100 nm.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

40 por que la incorporación de las nanopartículas en los poros del material de la matriz tiene lugar en presencia de y/o junto con al menos una endoplantilla;

en particular, en donde la endoplantilla en el tratamiento térmico de acuerdo con la etapa (b) del procedimiento se separa al menos parcialmente, de preferencia al menos esencialmente por completo; y/o

45 en particular, en donde la endoplantilla se elige del grupo de polímeros y copolímeros orgánicos, en particular copolímeros de bloque, tensioactivos orgánicos, compuestos formadores de micelas y sales de amonio, en particular sales de amonio cuaternario o dicuaternario, así como sus mezclas y combinaciones; y/o

en particular, en donde la endoplantilla es componente de una dispersión o solución coloidal, en particular un sol, que contiene las nanopartículas; y/o

50 en particular, en donde la endoplantilla se emplea en una relación molar $n_{\text{endoplantilla}}/n_{\text{metales}}$, calculada como relación molar de endoplantilla empleada a metales empleados de los óxidos de metales, en el intervalo de 0,005 a 0,2, en particular de 0,01 a 0,1, preferiblemente de 0,015 a 0,08.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

por que el material de la matriz presenta tamaños de partículas medios (D50), en particular diámetros de partículas medios (D50) en el intervalo de 0,01 a 1 mm, en particular de 0,05 a 0,8 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,6 mm, de preferencia de 0,15 a 0,5 mm, de manera particularmente preferida de 0,2 a 0,4 mm; y/o

5 por que el material de la matriz presenta un volumen total de poros, en particular un volumen total de poros según Gurvich, en el intervalo de 0,4 a 4 cm³/g, en particular de 0,5 a 3,5 cm³/g, preferiblemente de 0,6 a 3 cm³/g, de manera particularmente preferida de 0,7 a 2,5 cm³/g y/o por que el 50 % a 99 %, en particular el 60 % a 99 %, preferiblemente el 70 % a 95 % del volumen total de poros, en particular del volumen total de poros según Gurvich,
10 del material de la matriz está formado por poros con diámetros de poros de < 500 nm, en particular < 250 nm, preferiblemente < 100 nm; y/o

15 por que el material de la matriz presenta un volumen de poros formado por poros con diámetros de poros ≤ 20 Å, en particular un volumen de microporos según el negro de humo, en el intervalo de 0,1 a 2 cm³/g, en particular de 0,2 a 1,5 cm³/g, preferiblemente de 0,3 a 1,1 cm³/g, de manera particularmente preferida de 0,4 a 1 cm³/g y/o por que el 20 % a 95 %, en particular el 30 % a 95 %, preferiblemente el 40 % a 90 % del volumen total de poros del material de la matriz está formado por poros con diámetros de poros de ≤ 20 Å (microporos); y/o

por que el material de la matriz presenta un diámetro de poros medio en el intervalo de 1 a 150 Å, en particular de 1 a 100 Å, preferiblemente de 1,5 a 75 Å, de manera particularmente preferida de 1,5 a 50 Å; y/o

20 por que el material de la matriz presenta una superficie según BET específica en el intervalo de 500 m²/g a 3.500 m²/g, en particular de 600 a 2.500 m²/g, preferiblemente de 700 a 2.000 m²/g, de manera particularmente preferida de 800 a 1.800 m²/g.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

por que el material de la matriz está dotado y/o modificado en su superficie con grupos polares, y/o por que el material de la matriz está dotado en su superficie de modo hidrofílico o hidrofóbico, en particular está modificado con grupos hidrofílicos o hidrofóbicos,

25 en particular en donde la dotación polar y/o hidrofílica del material de la matriz tiene lugar mediante tratamiento térmico oxidativo, en particular en el caso de la preparación del material de la matriz, en particular en el marco del tratamiento de activación, en particular mediante tratamiento térmico en presencia de gases oxidantes, preferiblemente oxígeno, y/o en particular en donde la dotación polar y/o hidrofílica del material de la matriz tiene lugar mediante tratamiento químico oxidativo, en particular mediante tratamiento y/o reacción del material de la
30 matriz con al menos un agente oxidante, preferiblemente elegido de ácido nítrico, peróxidos y perácidos, así como de sus mezclas o combinaciones, y/o

en particular, en donde la dotación no polar y/o hidrofóbica del material de la matriz tiene lugar mediante tratamiento reductor del material de la matriz, en particular mediante tratamiento reductor en presencia de al menos un agente reductor, preferiblemente hidrógeno.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

por que el tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones oxidativas, en particular, en presencia de oxígeno y/o

40 por que el tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento se realiza de manera que conduzca a al menos una separación parcial, preferiblemente a una separación al menos esencialmente completa del material de la matriz mediante combustión o pirolisis y/o

por que en el marco del tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento tiene lugar una calcinación de los óxidos mixtos de metales y/o una combustión o pirolisis del material de la matriz al menos parcial, preferiblemente al menos esencialmente completa y/o

45 por que el tratamiento térmico de acuerdo con la segunda etapa (b) del procedimiento se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 300 a 1.500 °C, en particular de 400 a 1.200 °C, preferiblemente de 500 a 1.000 °C, de manera particularmente preferida de 550 a 800 °C y/o durante un tiempo de 1 a 20 horas, en particular de 2 a 15 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas y/o en presencia de una atmósfera con contenido en oxígeno.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

50 por que los metales de los óxidos mixtos se eligen de metales de los grupos principales y secundarios del Sistema Periódico de los Elementos y de los lantánidos, preferiblemente del grupo de Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Ti, V, Zr, Co, Cr, Ni, Zn, Mg, Ca y B, de manera particularmente preferida del grupo de Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Ti, V y Zr, y/o

por que los óxidos mixtos de los metales se eligen de las siguientes combinaciones: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; óxido de hierro/óxido de manganeso; óxido de cobre/óxido de manganeso; $\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$; ZrO_2 /óxido de lantánido, en particular $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$; ZrO_2 /óxido de hierro; ZrO_2 /óxido de manganeso; $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$; $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$; y/o

5 por que la relación de tamaños de las partículas del material de la matriz empleado a las partículas de los materiales porosos en partículas obtenidos se encuentra en el intervalo entre 1,1:1 y 50 :1, en particular entre 1,2:1 y 20:1, preferiblemente entre 1,4:1 y 10:1, de manera particularmente preferida entre 1,5:1 y 5:1.

9. Materiales porosos en partículas a base de óxidos mixtos metálicos de al menos dos metales diferentes entre sí en forma de partículas discretas, tal como se pueden obtener de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde los metales de los óxidos mixtos se eligen del grupo de Al, Bi, Ce, Cu, Fe, 10 Mn, Mo, Si, Ti, V y Zr.

10. Materiales porosos en partículas según la reivindicación 9, caracterizados

por que los materiales porosos en partículas están configurados de modo autoportante; y/o

por que los materiales porosos en partículas están configurados en forma de partículas granulares, en particular esféricas, discretas; y/o

15 por que los materiales porosos en partículas presentan tamaños de partículas medios (D50), en particular diámetros de partículas medios (D50) en el intervalo de 0,01 a 0,8 mm, en particular de 0,05 a 0,7 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,6 mm.

11. Materiales porosos en partículas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados

20 por que los materiales porosos en partículas presentan un diámetro medio de los poros, en particular según BJH, en el intervalo de 1 a 35 Å, en particular de 1 a 30 Å, preferiblemente de 1,5 a 30 Å, de manera particularmente preferida de 2 a 25 Å; y/o

por que los materiales porosos en partículas presentan una superficie según BET específica en el intervalo de 10 m^2/g a 1.000 m^2/g , en particular de 15 a 900 m^2/g , preferiblemente de 20 a 500 m^2/g , de manera particularmente preferida de 25 a 300 m^2/g ; y/o

25 por que los materiales porosos en partículas presentan un sistema de poros jerárquicamente estructurado y/o por que los materiales porosos en partículas presentan una distribución bimodal o multimodal del diámetro de los poros, en particular en donde los materiales porosos en partículas presentan al menos un primer y un segundo sistema de poros, cuyos máximos de distribución de los diámetros de poros difieren en al menos 5 nm, en particular en al menos 10 nm, en particular, referido al diagrama "volumen de poros diferencial (dV/dD)/diámetro de 30 poros (D)".

12. Materiales porosos en partículas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados

35 por que los materiales porosos en partículas están configurados de forma al menos parcialmente cristalina, en particular al menos en esencia totalmente cristalina, en particular en donde los materiales porosos en partículas presentan un grado de cristalinidad de al menos 25 %, en particular de al menos 30 %, preferiblemente de al menos 40 %, de manera particularmente preferida de al menos 50 %, de manera muy particularmente preferida de al menos 60 % y más; y/o

por que los óxidos mixtos de los metales se eligen de las siguientes combinaciones: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; óxido de hierro/óxido de manganeso; óxido de cobre/óxido de manganeso; $\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$; ZrO_2 /óxido de lantánido, en particular $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$; ZrO_2 /óxido de hierro; ZrO_2 /óxido de manganeso; $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$; $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$; y/o

40 por que las relaciones en masa de los al menos dos metales diferentes entre sí de los óxidos mixtos metálicos, varían en el intervalo de 1:99 a 99:1, en particular de 5:95 a 95:5, preferiblemente de 10:90 a 90:10.

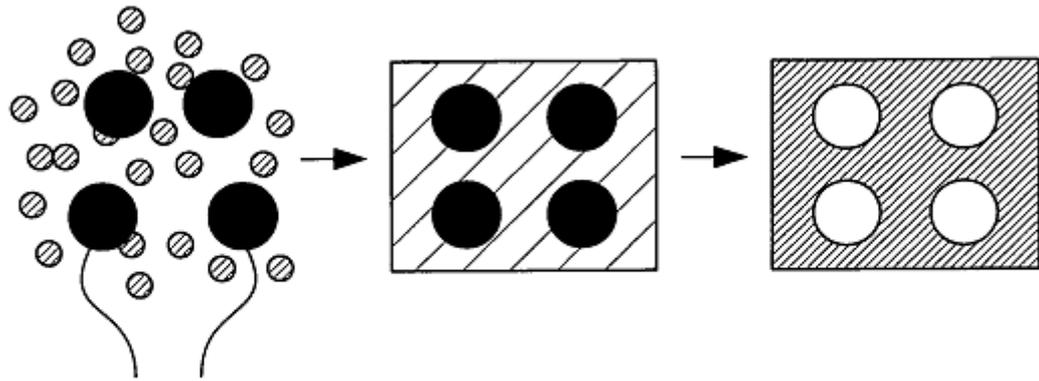
13. Uso de materiales porosos en partículas según una de las reivindicaciones precedentes como catalizadores o soportes de catalizadores, en particular para el tratamiento catalítico de gases de escape de procesos de combustión, para la separación catalítica de óxidos de nitrógeno a partir de gases de escape de procesos de 45 combustión, para la catálisis de procesos químicos y reacciones o para la fotocatalisis.

14. Uso de materiales porosos en partículas según una de las reivindicaciones precedentes en o como sensores de gas o en celdas de combustibles.

15. Uso de materiales porosos en partículas según una de las reivindicaciones precedentes para aplicaciones por sorción, en particular adsorción, especialmente como adsorbente preferiblemente reactivo.

50

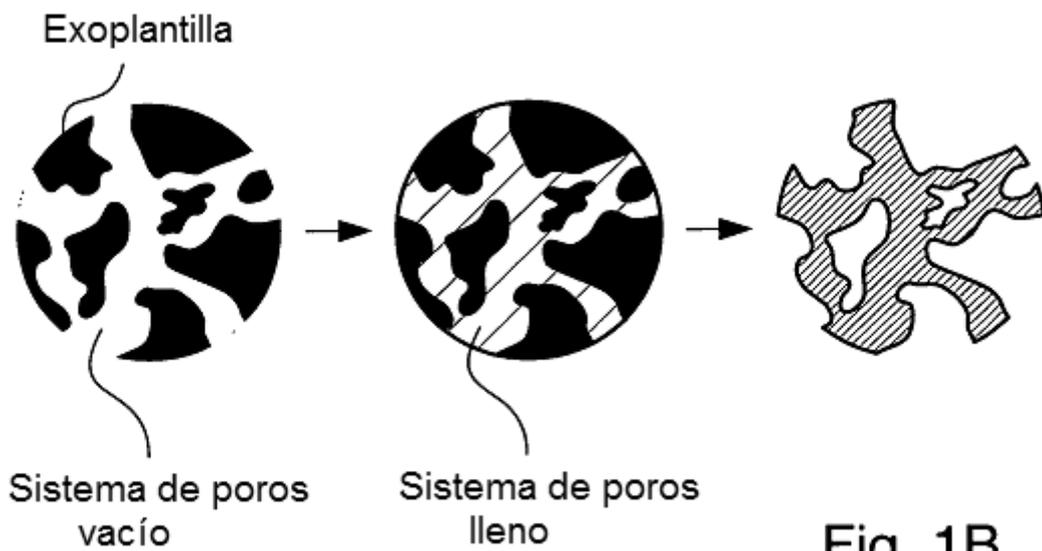
Síntesis de endoplantilla



Endoplantilla

Fig. 1A

Síntesis de exoplantilla

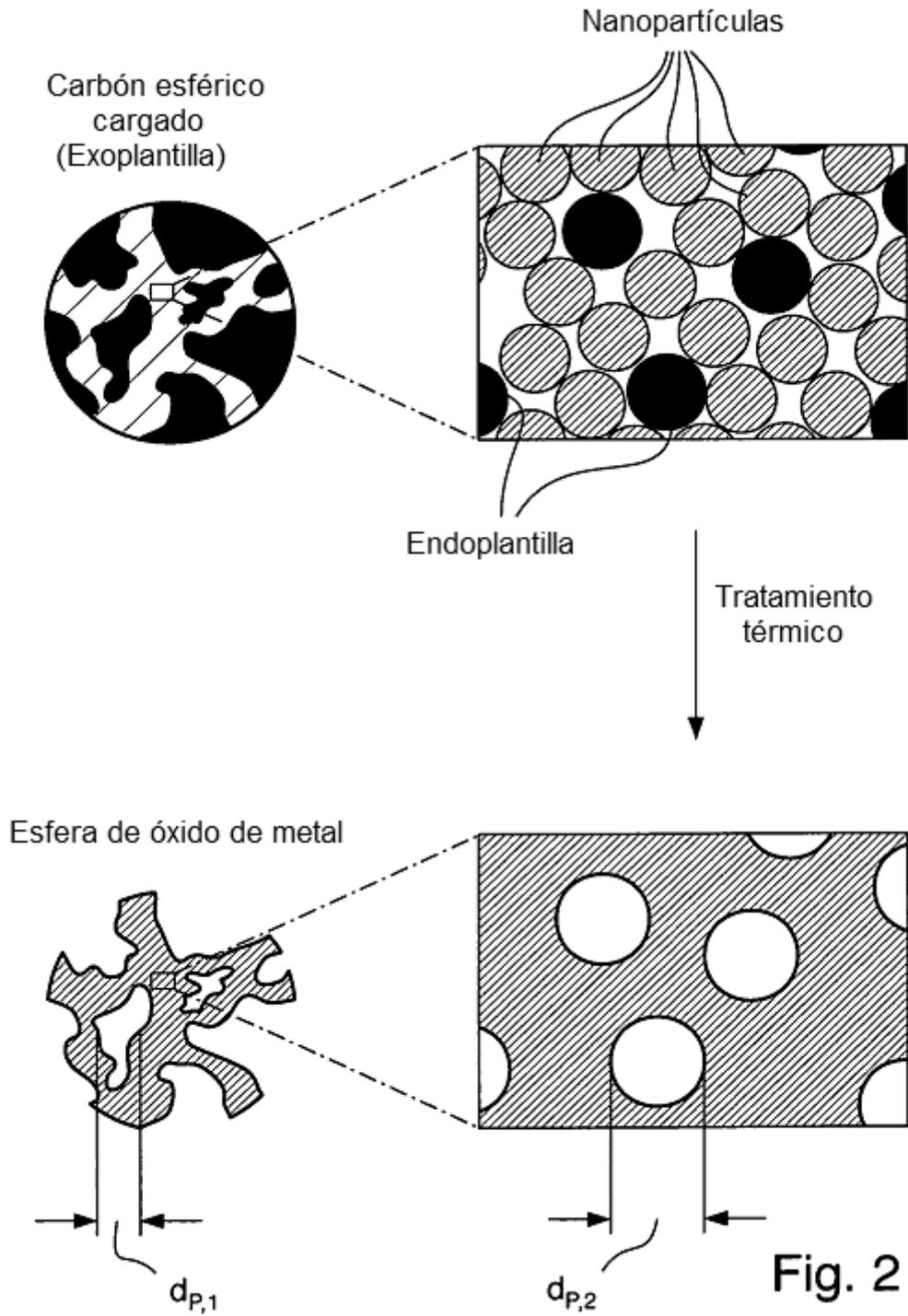


Exoplantilla

Sistema de poros vacío

Sistema de poros lleno

Fig. 1B



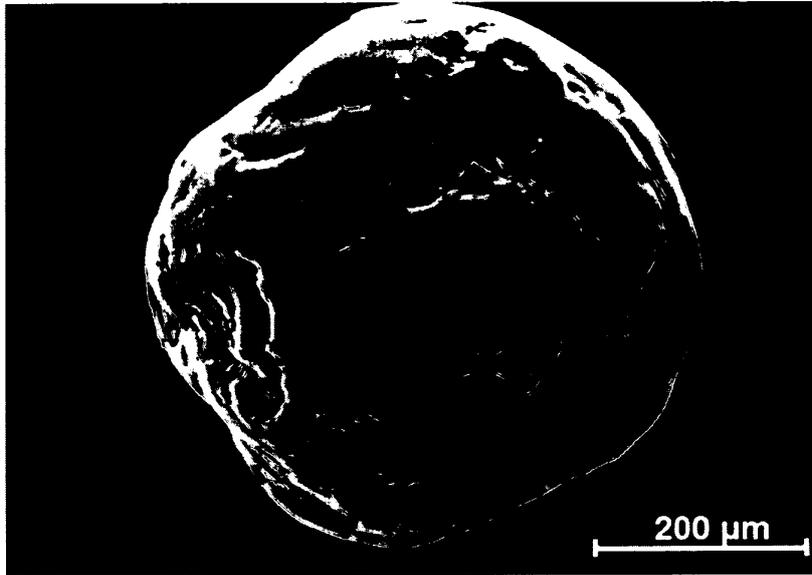


Fig. 3A

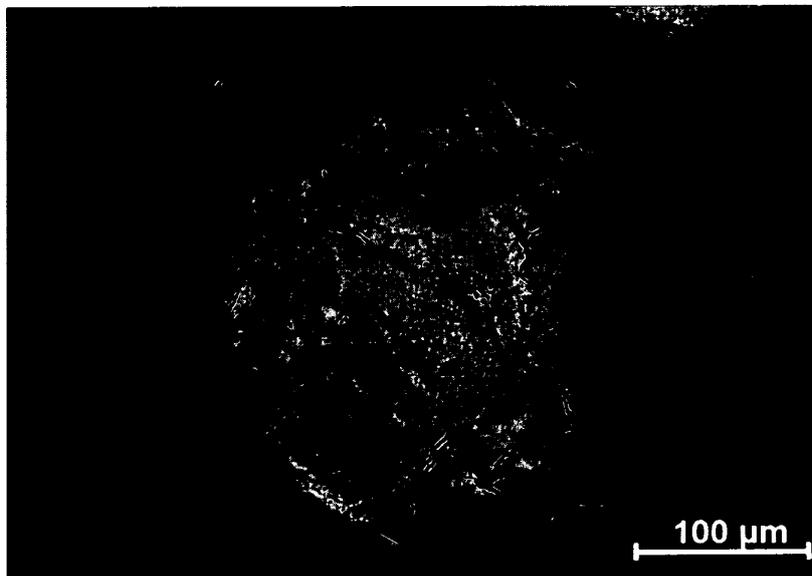


Fig. 3B

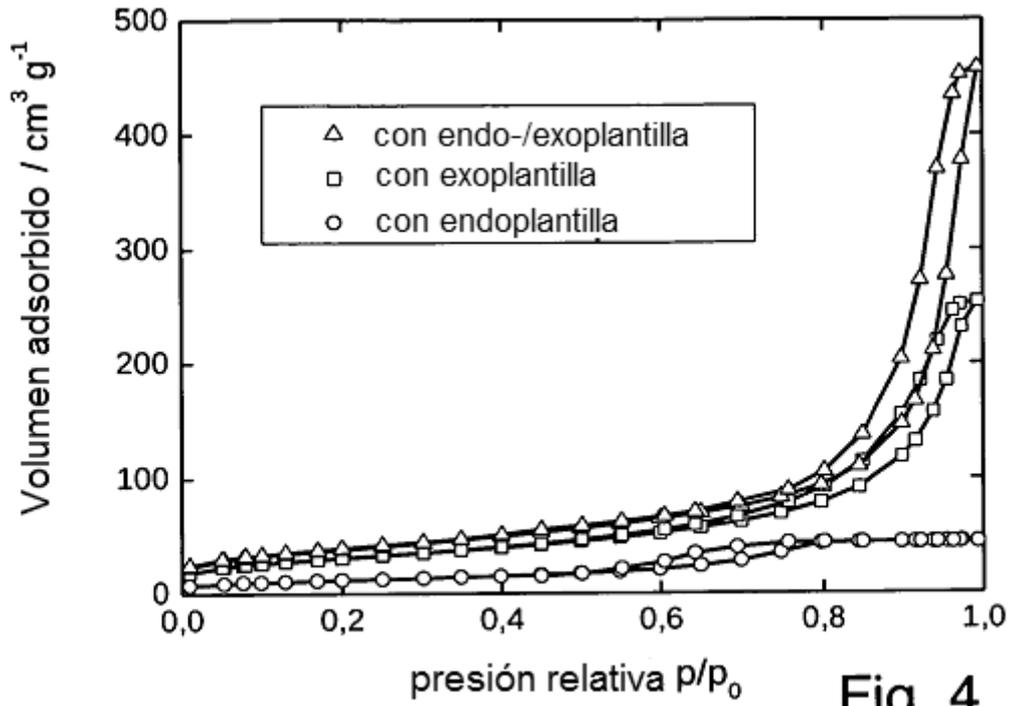


Fig. 4

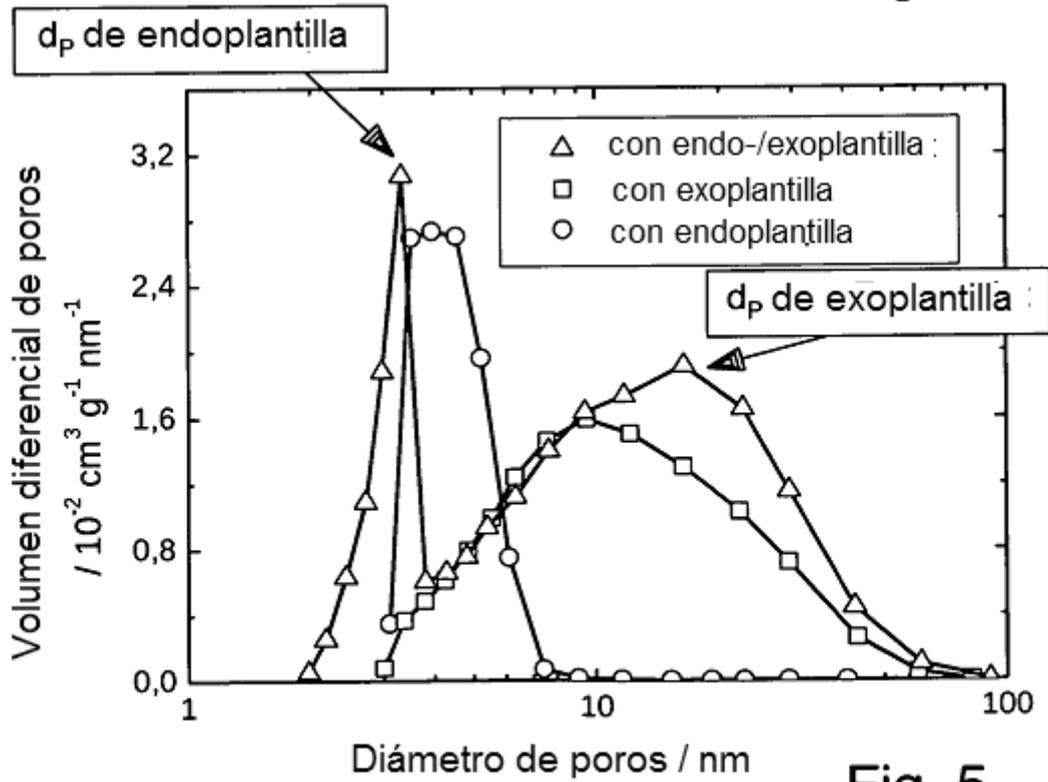


Fig. 5

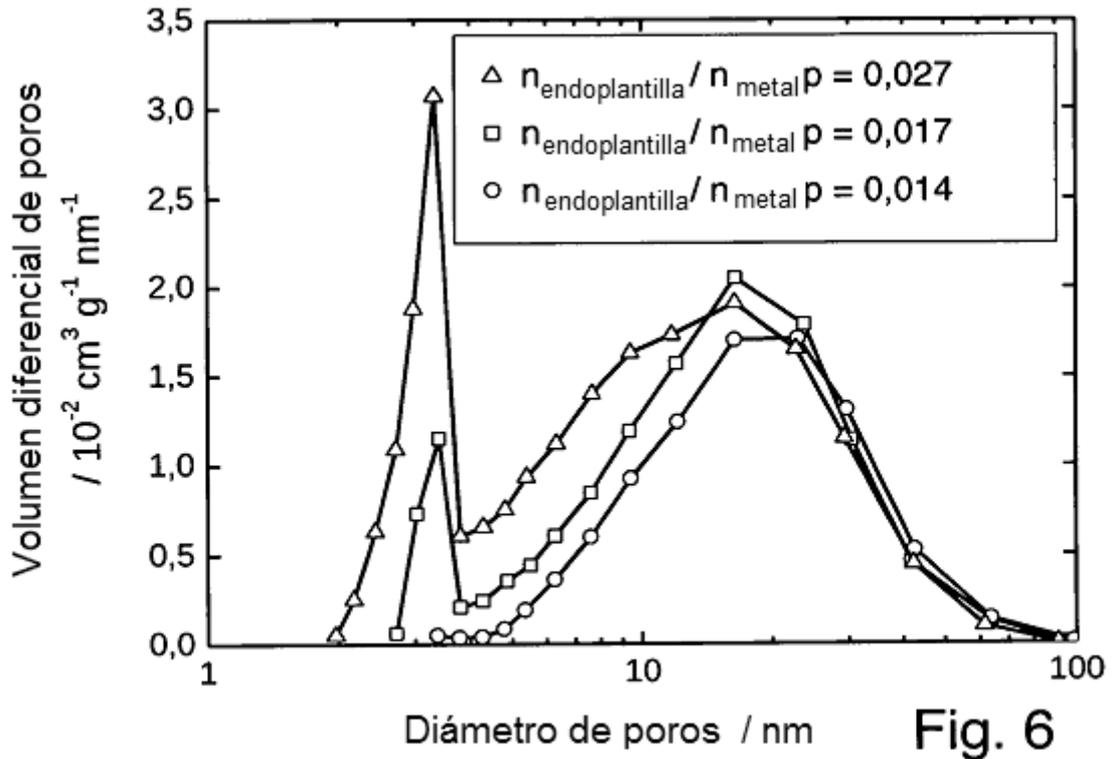


Fig. 6

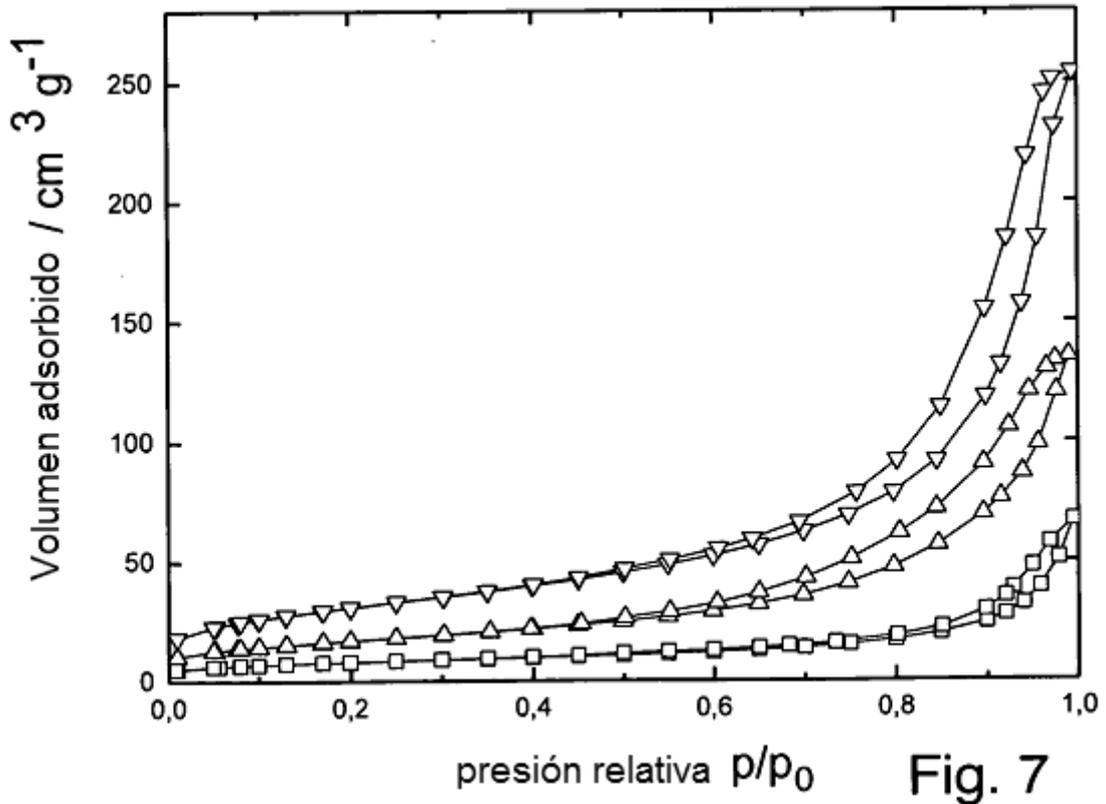


Fig. 7

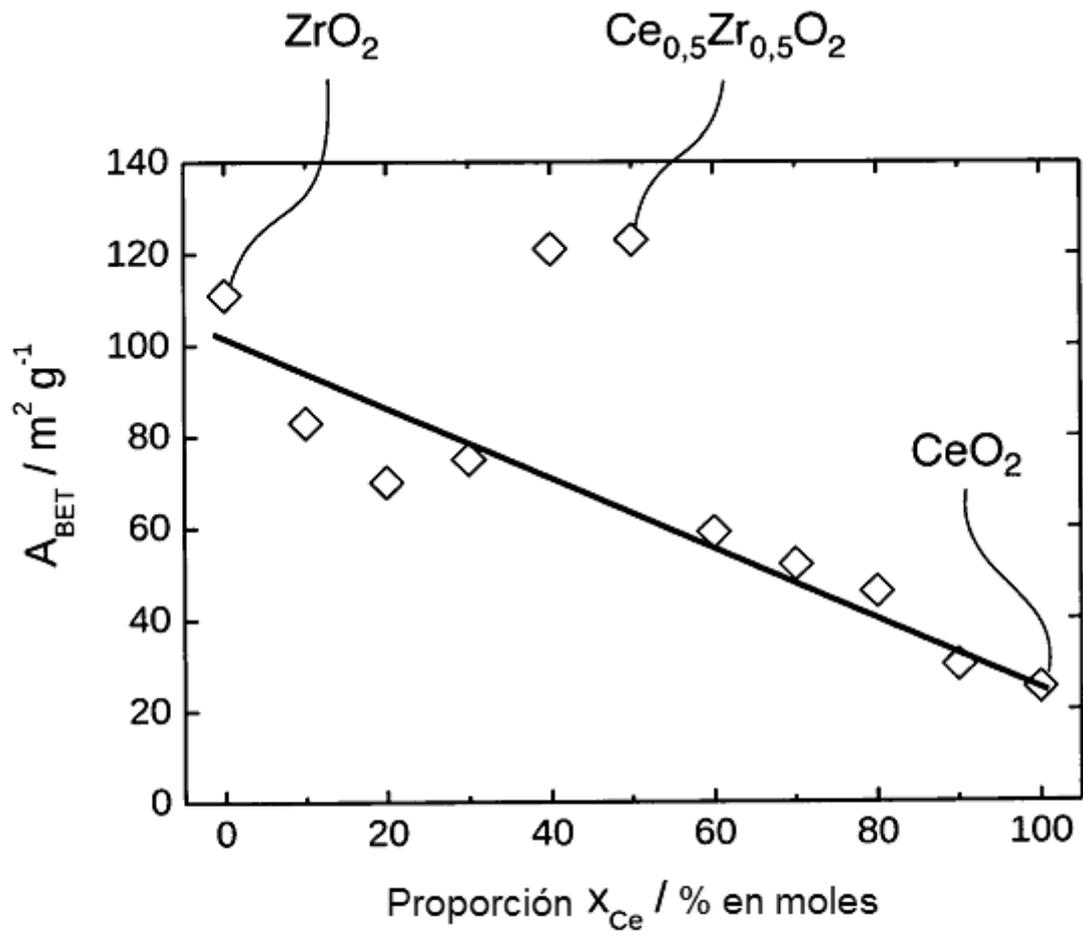


Fig. 8

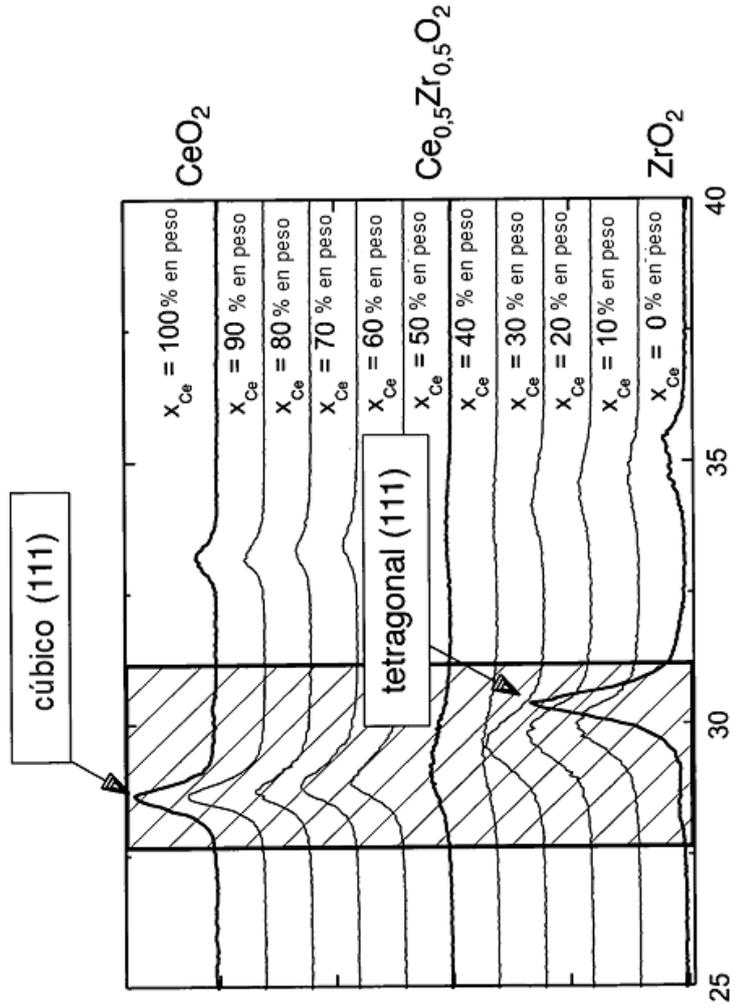
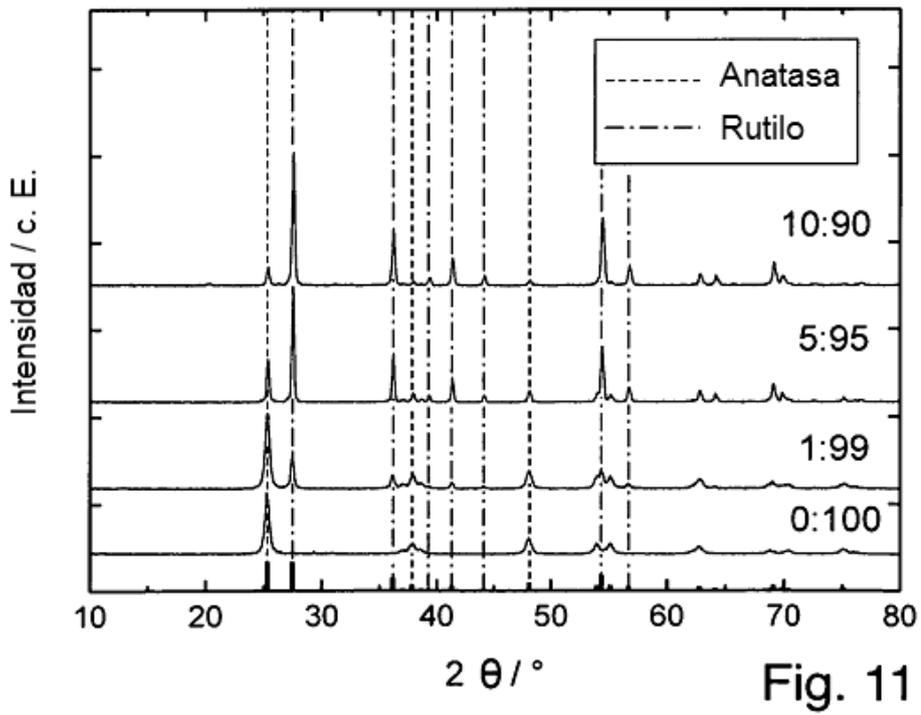
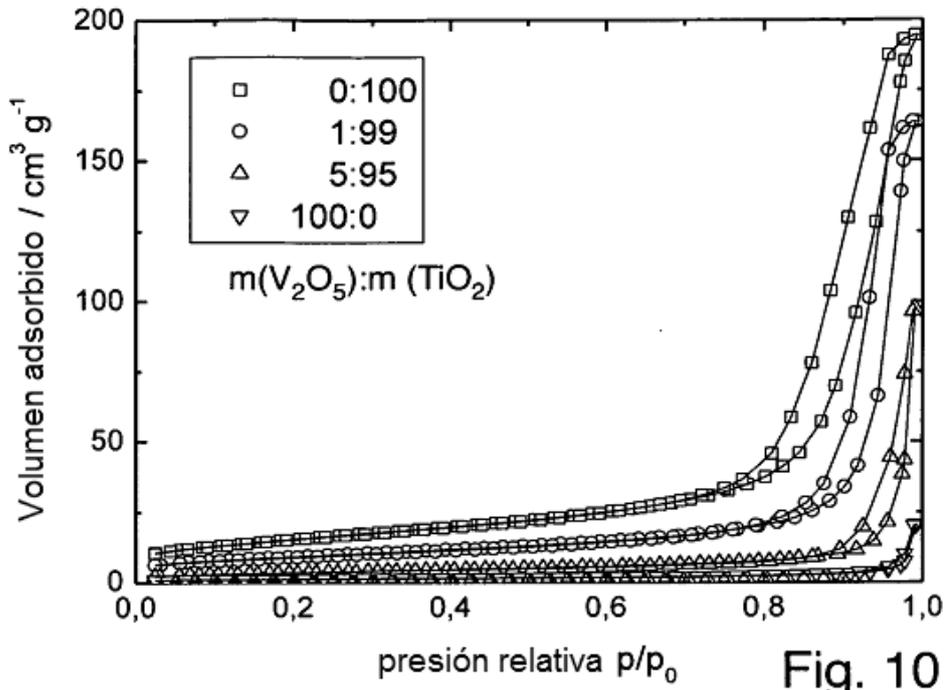


Fig. 9



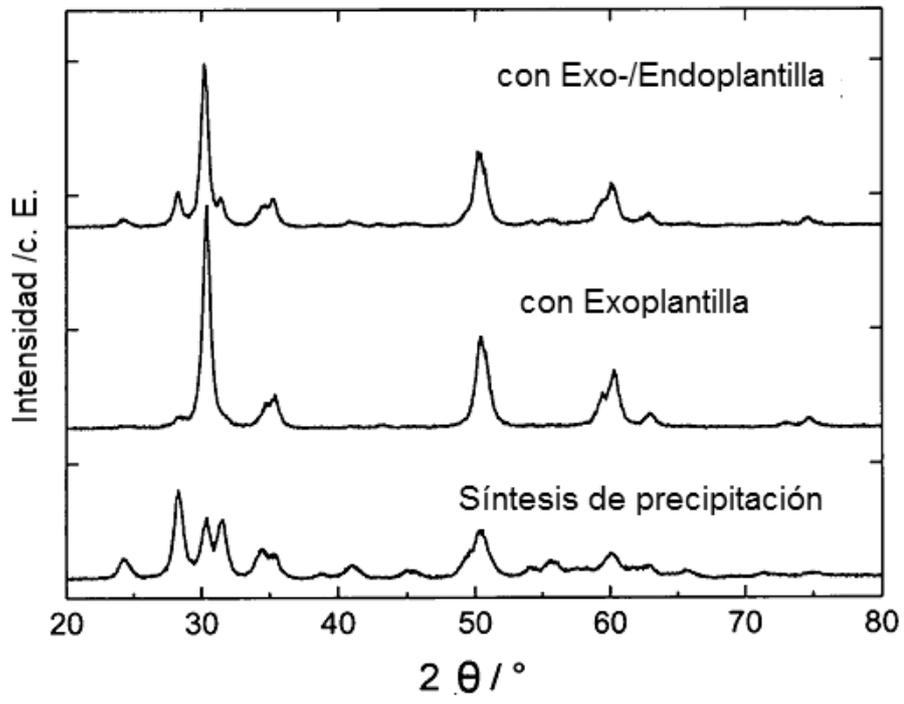


Fig. 12

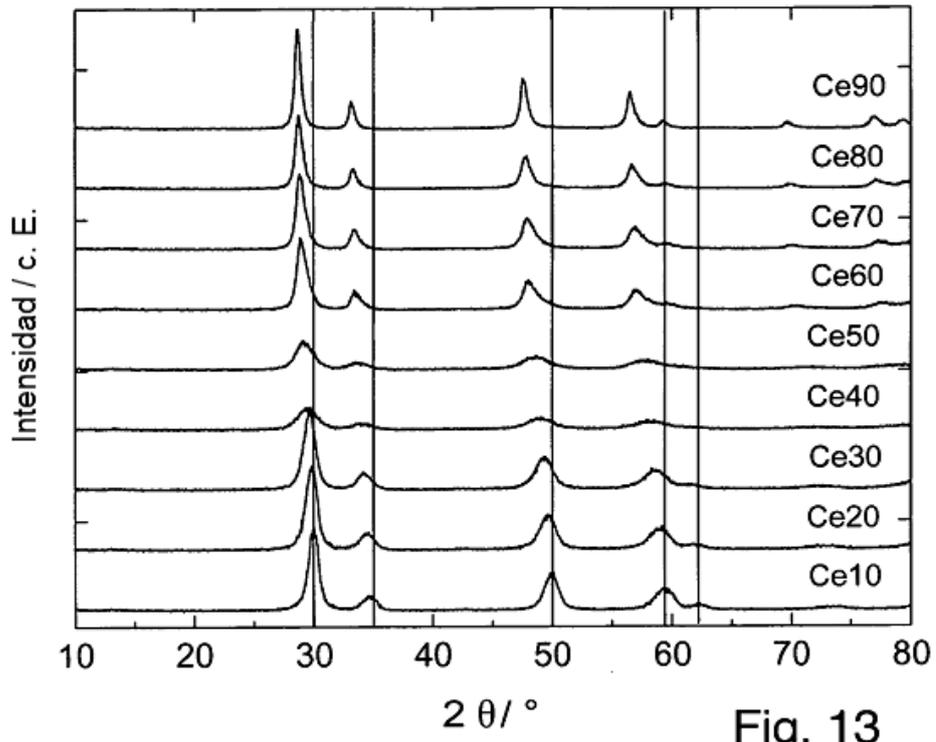


Fig. 13

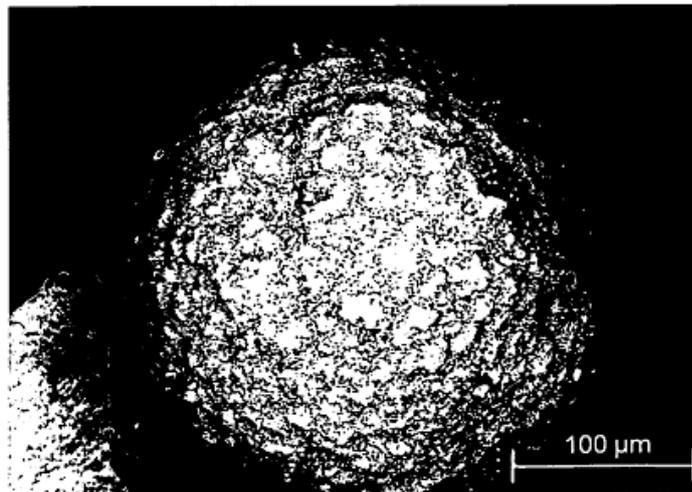


Fig. 14