

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 269**

21 Número de solicitud: 201100795

51 Int. Cl.:

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **07.07.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2011**

Fecha de la concesión: **17.10.2012**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
28.08.2012

45 Fecha de anuncio de la concesión: **29.10.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
29.10.2012

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)
Hospital Real, Cuesta del Hospicio s/n
18071 Granada, ES

72 Inventor/es:

PÉREZ CARDENAS , Agustín Francisco;
MORENO CASTILLA , Carlos;
CARRASCO MARÍN , Francisco ;
MALDONADO HÓDAR, Francisco José;
MORALES TORRES , Sergio ;
KAPTEJIN , Frederik y
ROS CORNELIA , Hester

74 Agente/Representante:

No consta

54 Título: **MATERIAL DE CARBÓN DOPADO PARA LA TRANSFORMACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE CO₂ EN HIDROCARBUROS, USO DEL MATERIAL Y PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN UTILIZANDO EL MATERIAL.**

57 Resumen:

Material de carbón dopado para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, usos del material y procedimiento de transformación utilizando el material.

Material para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos que comprende un soporte carbonoso y un catalizador metálico soportado en el soporte carbonoso, caracterizado porque el soporte carbonoso es un gel de carbón dopado con el catalizador metálico, que comprende una matriz carbonosa a la que está anclado el catalizador metálico; y porque el catalizador metálico es níquel. Este material es útil como electrodo o catalizador en procedimientos para la transformación electro-catalítica de CO₂ a hidrocarburos.

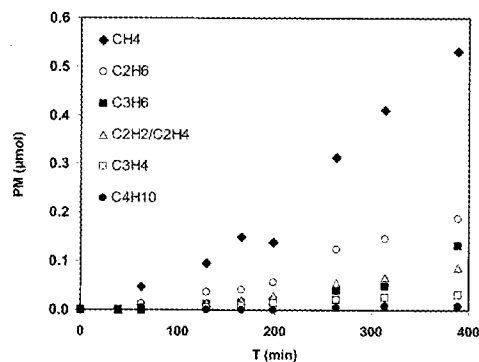


Figura 1

ES 2 369 269 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE CARBÓN DOPADO PARA LA TRANSFORMACIÓN ELECTRO-CATALÍTICA DE CO₂ EN HIDROCARBUROS, USOS DEL MATERIAL Y PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN UTILIZANDO EL MATERIAL**5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se encuadra en el campo técnico de las tecnologías de captación de CO₂ atmosférico, particularmente, en el sector de los sistemas de reducción electro-catalítica del CO₂ a hidrocarburos en los que se utilizan electrodos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El aumento de las emisiones atmosféricas de CO₂ es uno de los problemas medioambientales más importantes a los que se está enfrentando el desarrollo sostenible de nuestro planeta, siendo este aumento uno de los principales responsables del cambio climático global. En particular, son aquellas emisiones provenientes del uso energético de los combustibles fósiles, las que generan un mayor impacto en dicho aumento, ya que, constituyen un incremento neto y continuo en el ciclo natural de carbono troposférico. Existen varias estrategias para tratar de abordar este problema, siendo la reducción electro-catalítica del CO₂ a hidrocarburos, utilizando energías renovables, uno de los grandes desafíos para la investigación (A.T. Bell, B.C. Gates, D. Ray, Basic Research Needs: Catalysis for Energy, U.S. Department of Energy Pub, Washington, DC, 2007). En esta reacción, los electrodos estudiados han sido principalmente láminas metálicas, materiales con un área superficial muy pequeña lo que unido a la baja eficiencia Faradéica del proceso, hace necesario el desarrollo de nuevos electro-catalizadores que den un nuevo impulso a esta atractiva vía de disminución de los niveles atmosféricos de CO₂.

La reducción electroquímica directa del CO₂ en disolución acuosa ha sido estudiada principalmente sobre electrodos metálicos en forma de láminas, tanto a presión atmosférica como a presiones superiores. Hasta ahora, los electrodos de cobre han sido los más estudiados, mostrándose bastante exclusivos en la activación del CO₂ aunque la eficiencia Faradéica es todavía pequeña: es decir, el resultado de la disociación de H₂O a H₂. Se han llevado a cabo varios estudios con objeto de elucidar el mecanismo de electro-reducción de CO₂ a hidrocarburos, los cuales, parecen apuntar hacia un mecanismo de Fischer-Tropsch de propagación de cadena (H. Shibata, J.A. Moulijn, G. Mul, Enabling electrocatalytic Fischer-Tropsch synthesis from carbon dioxide over copper-based electrodes, Catal. Lett. 123:186-192, 2008).

Los productos obtenidos en la reducción electroquímica directa del CO₂ varían en general entre hidrocarburos de uno a seis átomos de carbono, habiéndose obtenido también productos oxigenados como alcoholes o ácidos carboxílicos, con longitudes de cadena del mismo orden anteriormente comentado.

- 5 La presión a la cual se lleva a cabo el proceso es un factor muy importante, ya que, a mayor presión la concentración de CO₂ disuelto en agua también es mayor, y la cantidad de productos obtenidos por unidad de tiempo aumenta. No obstante, los procesos llevados a cabo a presiones superiores a la atmosférica son más caros y técnicamente más complejos.
- 10 Algunos materiales de carbón se han aplicado con éxito en procesos electroquímicos de almacenamiento de energía, donde la textura porosa, superficie específica y química superficial de estos materiales juega un papel importante en tales procesos. Por extensión, la aplicación de los materiales carbón en procesos de reducción electro-
- 15 catalítica de CO₂ es una opción plausible, la cual ha sido ensayada con catalizadores de platino soportados sobre nanotubos de carbón o utilizando catalizadores de Pt soportados sobre telas de carbón o negros de carbón (G. Centi, S. Perathoner, G. Wine, M. Gangeri, *Electrocatalytic conversion of CO₂ to long carbon-chain hydrocarbons*, *Green Chemistry* 9:671-678, 2007) obteniéndose una amplia distribución de productos de hasta nueve átomos de carbono. Sin embargo, en todos estos casos el platino, metal
- 20 muy costoso, ha sido depositado sobre el soporte carbonoso mediante impregnación, no habiéndose descrito en qué extensión se produce la lixiviación del metal durante el proceso electro-catalítico.

A la vista de lo anterior, había una necesidad de idear un sistema electro-catalítico que permitiera evitar los inconvenientes de los sistemas anteriormente descritos para

25 reducir las emisiones atmosféricas de CO₂ mediante su transformación en hidrocarburos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto superar los inconvenientes del estado de la técnica

30 más arriba detallados, mediante un material de carbón dopado para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, usos del material en la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, y procedimiento de transformación electro-

catalítica de CO₂ en hidrocarburos utilizando el material.

El material para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos que

35 comprende un soporte carbonoso y un catalizador metálico soportado en el soporte carbonoso, se caracteriza porque el soporte carbonoso es un gel de carbón dopado con

el catalizador metálico, que comprende una matriz carbonosa a la que está anclado el catalizador metálico; y porque el catalizador metálico es níquel.

Una de las grandes ventajas que presentan estos materiales respecto al resto de materiales de carbón es que, debido a su procedimiento de preparación, se pueden
5 obtener directamente como láminas, es decir, la forma óptima y adecuada para su uso como electrodo en un sistema de dos fases.

Las láminas de geles de carbón pueden molturarse para obtener un polvo, con el cual se pueden fabricar capas de difusión de gases, que funcionarían también como catalizadores para la electro-reducción del CO₂ en sistemas catalíticos en tres fases:
10 gas-sólido-líquido. Todos estos geles se caracterizan por tener una elevada área superficial y porosidad, lo que facilita una alta dispersión de los cationes níquel a través del gel, así como la adsorción de reactivos mejorando la eficiencia electro-catalítica frente a las láminas metálicas. Finalmente, y también debido al proceso de preparación de los geles, la mayor parte de los cationes de níquel van a estar anclados a la
15 estructura del gel, lo que minimiza la lixiviación de los mismos, y a este respecto, estos materiales son ventajosos frente que aquellos electro-catalizadores preparados mediante impregnación de la correspondiente fase metálica.

Los materiales conforme a la presente invención que comprenden geles de carbón, como por ejemplo aerogeles y xerogeles de carbón, dopados con níquel se pueden usar
20 como electro-catalizadores para la transformación de CO₂ en hidrocarburos, a presión atmosférica y por vía electro-catalítica en dos fases: sólida (electrodos) y líquida (electrolito).

Los geles de carbón utilizados se pueden obtener de forma en sí convencional mezclando, por ejemplo, las proporciones adecuadas de un compuesto de níquel, resorcinol, formaldehído y agua. Esta mezcla homogénea se introduce en moldes de
25 vidrio y se somete a un proceso de curación. Posteriormente, el sólido obtenido (gel orgánico dopado con níquel) se seca térmicamente en atmósfera de aire para obtener un xerogel, o con CO₂ supercrítico para obtener un aerogel, y finalmente, se trata en atmósfera inerte a alta temperatura en un proceso de carbonización, obteniéndose así
30 un gel de carbón dopado con níquel. Cuando los geles orgánicos dopados con níquel se secan con CO₂ supercrítico, en vez de térmicamente, el proceso resulta en aerogeles y favorece la presencia de un mayor volumen de mesoporos y macroporos en los mismos. Asimismo, los geles orgánicos dopados con níquel pueden ser activados mediante procesos de activación química con hidróxidos alcalinos o ácido fosfórico
35 incrementándose el volumen de poros y/o el área superficial de los mismos, o a procesos de activación física con CO₂, vapor de agua, aire u oxígeno diluido,

incrementando el volumen de poros y/o el área superficial de los mismos.

Dependiendo de las condiciones de preparación, y muy especialmente del método de secado, térmico o utilizando CO₂ supercrítico, los valores de porosidad y superficie que pueden alcanzar los geles de carbón, dopados o sin dopar, son los siguientes:

- 5 • Volumen de microporos de hasta 0,800 cm³/g determinado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin Radushkevich a los datos de adsorción de N₂ a -196°C.
- Volumen de microporos de hasta 0,600 cm³/g determinado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin Radushkevich a los datos de adsorción de CO₂ a 0°C.
- 10 • Volumen total de poros de hasta 2,000 cm³/g determinado mediante porosimetría de mercurio.
- Volumen de mesoporos de hasta 1,500 cm³/g determinado mediante porosimetría de mercurio.
- 15 • Volumen de macroporos de hasta 1,900 cm³/g determinado mediante porosimetría de mercurio.
- Área superficial aparente de hasta 2000 m²/g determinada mediante la aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción de N₂ a -196°C.

20 Dependiendo del precursor metálico utilizado, y del grado de activación final alcanzado del material, se pueden obtener contenidos de níquel, expresados en porcentaje en peso respecto al peso total de gel de carbón dopado, de hasta el 25%.

 Como se puede apreciar, la presente invención hace uso de geles de carbón dopados con Ni como nuevos electro-catalizadores, y está enfocada a la eliminación del dióxido de carbono disuelto en agua mediante su transformación en hidrocarburos, proceso
25 mediante el cual no solo se contribuye a reducir las emisiones netas de CO₂ a la atmósfera, sino también a la obtención de hidrocarburos que pueden servir como combustibles.

 De acuerdo con lo que se desprende de lo anterior, la presente invención hace posible la transformación de CO₂ en hidrocarburos, a presión atmosférica, por vía electro-catalítica utilizando geles de carbón dopados como electrodos y catalizadores del
30 proceso. Además, aprovechando la elevada área superficial y porosidad de los geles de carbón se pueden obtener electro-catalizadores donde la dispersión del metal (Ni) sea muy elevada a través de la superficie porosa del gel, aumentando significativamente la superficie catalíticamente activa del electrodo. La técnica de síntesis de los geles de
35 carbón dopados que se proponen, hace posible una minimización significativa del proceso de lixiviación del metal dopante, proceso que es inherente e inevitable en estos

sistemas catalíticos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Gráfico que muestra un ejemplo de la producción molar, PM, de diferentes
5 hidrocarburos detectados en el reactor en la fase gaseosa, expresados en μmol , en función del tiempo, T, expresado en minutos.

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Ejemplo 1:

10 La preparación de los geles se lleva a cabo utilizando resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W) y un compuesto de Ni. La cantidad de compuesto de Ni a utilizar se calcula en función de los diferentes porcentajes de metal, en peso, que se desea alcanzar respecto a la mezcla inicial. El contenido teórico máximo de Ni en estos materiales viene limitado, por la cantidad de agua utilizada en la síntesis, y la solubilidad en ella del
15 compuesto de Ni seleccionado.

El compuesto de Ni y el resorcinol se disuelven en la cantidad adecuada de agua, bajo agitación y a temperatura ambiente. Sobre la disolución acuosa anterior, y manteniendo la agitación, se adiciona lentamente el formaldehído en forma de disolución acuosa al 37%. La mezcla polimérica se mantiene en agitación y a
20 temperatura ambiente hasta homogenización completa, momento en el cual se vierte en los moldes de vidrio, sobre los que permanecerá 24 horas a temperatura ambiente seguido de 5 días a 80°C , tiempo durante el cual el gel orgánico dopado con Ni solidifica completamente. Durante este procedimiento de síntesis, el níquel, que también actúa como catalizador de polimerización del R y F, queda ocluido y fuertemente adherido a
25 la matriz polimérica. Finalmente, las láminas de geles orgánicos dopados son separadas de los moldes de vidrio y carbonizadas a 900°C en atmósfera de nitrógeno durante 5 horas.

Ejemplo 2:

30 Siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en el ejemplo 1, y concretamente, cuando las cantidades de reactivos empleadas fueron 12,35 gramos de R, 18,16 gramos de F, 16,70 gramos de agua, y 2,11 gramos de acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), se obtuvo un xerogel de carbón dopado con níquel, en adelante denominado "XNi5", que presenta un valor de área superficial aparente de $300 \text{ m}^2/\text{g}$
35 obtenida aplicando la ecuación de BET a los datos de adsorción de nitrógeno a -196°C ; un volumen de microporos de $0,150 \text{ cm}^3/\text{g}$ obtenido mediante la aplicación de la

ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción de CO₂ a 0°C; un volumen de mesoporos de 0,160 cm³/g obtenido mediante porosimetría de mercurio; un volumen de macroporos de 0,050 cm³/g obtenido mediante porosimetría de mercurio; y un contenido total de níquel del 5,0 % en peso.

5

Ejemplo 3:

Como sistema experimental se utiliza una célula electroquímica de vidrio equipada con tres electrodos, empleando como electrolito una disolución 0,1 M de KHCO₃ saturada de CO₂ gas, para lo cual antes de la reacción una corriente de CO₂ burbujea dentro de la disolución. La célula está conectada a un potencióstato/galvanostato. Este tipo de dispositivo, herméticamente cerrado, funcionara como un reactor discontinuo, heterogéneo y sin agitación, el cual ha trabajado en modo potencióstático, con potenciales entre -1,40 y -2,15 V respecto al electrodo de referencia (Ag/AgCl). El gel de carbón dopado con níquel actúa como electrodo de trabajo y como cátodo. Un electrodo de platino se empleada como electrodo contador actuando como ánodo. Para monitorizar la evolución de la reacción, la fase gaseosa del reactor se analiza en función del tiempo, utilizando un cromatógrafo de gases equipado con una columna Poraplot Q, para la separación de los diferentes productos, y un detector iónico de llama (FID) para su detección. El reactor/célula electroquímica puede modificarse para trabajar en modo semi-continuo o continuo.

20

Para la reducción electro-catalítica de CO₂ disuelto en agua a hidrocarburos, a presión atmosférica, y catalizada por un electrodo de gel de carbón dopado con níquel, se ha utilizado el sistema experimental electroquímico descrito anteriormente como reactor discontinuo, trabajando en modo potencióstático a -1,65V, y a 23°C de temperatura. Como cátodo se ha utilizado una lámina del producto XNi5 del ejemplo 2. Las dimensiones de la lámina de XNi5 han sido de 20 x 25 x 1 mm, aproximadamente, que corresponde a un peso exacto de 0,8643 g.

25

A efectos comparativos también se probaron como cátodos una lámina de níquel comercial de la casa Alfa Aesar®, una espuma de níquel de la casa Metpore®, una lámina de grafito de casa Alfa Aesar®, y una lámina de gel de carbón no dopado, todas ellas de dimensiones similares a la lámina de gel de carbón dopado con níquel.

30

Con XNi5 como cátodo no se detectaron productos de reacción hasta transcurridas 18 horas del proceso electro-catalítico, debido a la existencia simultánea de un proceso de adsorción de los productos sobre la estructura porosa del gel.

35

A partir de la detección del primer producto de reacción, considerado como tiempo cero en la Figura 1, se detecta un aumento de la actividad electro-catalítica

directamente proporcional al tiempo de reacción. En la Figura 1 se muestra la producción molar en el reactor, en función del tiempo, de los hidrocarburos detectados de 1, 2, 3 y 4 átomos de carbono siguientes: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propeno (C_3H_6), etino y eteno ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$), propino (C_3H_4), y butano (C_4H_{10}).

- 5 Con el empleo de una lámina de grafito, o una lámina de gel de carbón no dopado como cátodos, no se detectan productos de reacción.

Con el empleo de un electrolito libre de CO_2 disuelto, y de XNi5 como cátodo, no se detectan productos de reacción.

- 10 Si se emplea XNi5 como cátodo, y durante el periodo en que se están detectando productos de reacción se procede a la eliminación in situ del CO_2 disuelto del electrolito, también cesa la detección de productos de reacción; los productos de reacción se vuelven a detectar cuando se vuelve a burbujear CO_2 en el electrolito, de forma casi inmediata, no teniendo que transcurrir en este caso las 18 horas de tiempo de reacción/adsorción necesarias para cualquier lámina nueva de gel de carbón dopado con níquel.

- 15 Tanto con la lámina, como la espuma de níquel metálico comercial, utilizadas como cátodos se obtiene una distribución de productos de reacción similar a la obtenida con XNi5. La Tabla 1 muestra una comparativa del comportamiento electro-catalítico general de todos estos materiales, donde se observa claramente, que habiéndose
20 obtenido una producción total molar del mismo orden, y siendo difícil una comparación exhaustiva cuantitativa de la actividad catalítica dado que son materiales muy diferentes, es evidente que con el gel de carbón dopado con níquel, XNi5, se empleó una cantidad de catalizador muy inferior.

Tabla 1.- Producción molar total a los 270 minutos de tiempo de detección de productos.

Cátodo / Electro-catalizador	Micromoles totales de hidrocarburos detectados	Cantidad de Ni en el cátodo (g)
XNi5	0,512	0,043
XNi5 (2º ciclo)	0,503	
Lámina de Ni Alfa Aesar®	0,735	1,450
Espuma de Ni Metpore®	0,645	0,620

5

En la Tabla 1 también se observa cómo, con una segunda utilización de la misma lámina de XNi5, se repite prácticamente el mismo resultado catalítico.

10 En la Tabla 2 se recogen los resultados de lixiviación analizados mediante espectroscopia de absorción atómica. La cantidad de níquel total lixiviada a partir de XNi5 es bastante aceptable si la comparamos con la lixiviada a partir de los materiales de níquel comerciales.

Tabla 2.- Concentración de Ni detectada en la fase líquida del reactor / célula electrolítica.

15

Cátodo / Electro-catalizador	Tiempo de reacción (min)	Ni lixiviado (mg/L)
XNi5	1480	1,27
Lámina de Ni Alfa Aesar®	400	1,96
Espuma de Ni Metpore®	370	1,54

REIVINDICACIONES

1. Material para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos que comprende un soporte carbonoso y un catalizador metálico anclado en el soporte carbonoso, en la que el soporte carbonoso es un gel de carbón dopado con el catalizador metálico, que comprende una matriz carbonosa a la que está anclado el catalizador metálico, **caracterizado** porque el catalizador metálico es níquel y el gel de carbón dopado es un gel de carbón activado por un proceso de activación física con oxígeno diluido.
2. Material, según la reivindicación 1, caracterizado porque el gel de carbón dopado es un aerogel carbonizado.
3. Material, según la reivindicación 1, caracterizado porque el gel de carbón dopado es un xerogel carbonizado.
4. Material, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque es una lámina que comprende el gel de carbón dopado carbonizado.
5. Material, según la reivindicación 4 caracterizado porque está comprendido por al menos una capa de difusión de gases preparada a partir de un polvo obtenido por molturación de una lámina obtenida del gel de carbón dopado carbonizado.
6. Electrodo para la transformación electro-catalítica de CO₂ a hidrocarburos, caracterizado porque comprende el material definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Electrodo, según la reivindicación 6, caracterizado porque es un cátodo al menos parcialmente formado por dicho material.
8. Electrodo, según la reivindicación 6, caracterizado porque comprende un cátodo al menos parcialmente recubierto de dicho material.
9. Catalizador para la transformación electro-catalítica de CO₂ a hidrocarburos, caracterizado porque comprende el material definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

10. Uso del material definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, caracterizado porque el material se usa como al menos parte de un electrodo para dicha transformación.

5

11. Uso, según la reivindicación 10, caracterizado porque el material se usa como cátodo al menos parcialmente formado por dicho material.

12. Uso, según la reivindicación 10, caracterizado porque el material se usa para recubrir al menos parcialmente un cátodo de otro material.

10

13. Uso del material definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, caracterizado porque el material se usa como catalizador para dicha transformación.

15

14. Procedimiento para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, caracterizado porque comprende poner en contacto el CO₂ con un electrodo que comprende el material definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

20

15. Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque el electrodo es un cátodo al menos parcialmente formado por dicho material.

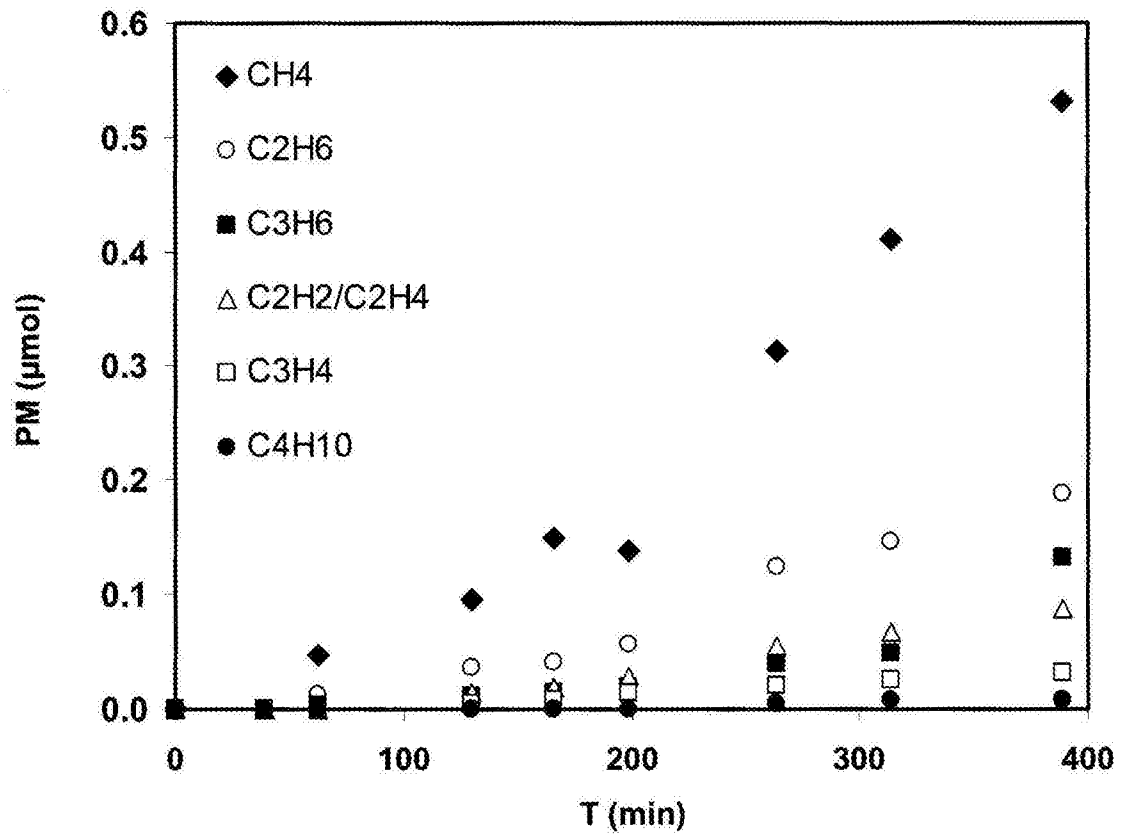
16. Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos se realiza en un sistema catalítico que comprende una fase sólida y una líquida.

25

17. Procedimiento para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos, caracterizado porque comprende poner en contacto el CO₂ con un electro-catalizador que comprende el material definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

30

18. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos se realiza en un sistema catalítico gas-sólido-líquido.

*Figura 1*



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201100795

②² Fecha de presentación de la solicitud: 07.07.2011

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MORENO-CASTILLA, C. et al. "Carbon aerogels for catalysis applications: An overview" CARBON 2005 Vol. 43, páginas 455-465; apartados 2 y 3, Tabla 5.	1-7,12
X	US 2004141908 A1 (HARA et al.) 22.07.2004, reivindicaciones 1,13,17,19.	1,4,14,15
X	MALDONADO-HÓDAR, F.J. et al. "Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activates derivatives." Microporous and Mesoporous Materials 2004 Vol.69 páginas 119-125; apartado 1-2, Tablas 1 y 2.	1-4,7
X	NATHALIE JOB et al. "Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution" Carbon 2004 Vol. 42 páginas 3217-3227; apartado 2-3.	1-3,5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
03.11.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/18 (2006.01)

B01J23/755 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

H01M4/00 (2006.01)

B01J13/00 (2006.01)

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

B01J, H01M

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

INVENES, EPODOC, WPI, HCAPLUS, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.11.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 9-11,13,17-27	SI
	Reivindicaciones 1-8,12,14-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 9-11,13,17-27	SI
	Reivindicaciones 1-8,12,14-15	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MORENO-CASTILLA, C. et al. CARBON Vol. 43, páginas 455-465.	2005
D02	US 2004141908 A1 (HARA et al.)	22.07.2004
D03	MALDONADO-HÓDAR, F.J. et al. Microporous and Mesoporous Materials Vol. 69 páginas 119-125.	2004
D04	NATHALIE JOB et al. Carbon Vol. 42 páginas 3217-3227.	2004

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

El objeto de la presente invención es un material para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos que comprende un gel de carbón dopado con níquel, así como, un electrodo (cátodo) que contiene dicho material y un proceso de transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos.

El documento D01, relativo a las aplicaciones catalíticas de los aerogeles de carbono, describe un catalizador de un xerogel de carbono dopado con níquel para su uso como electrodo. Dicho catalizador presenta un volumen de mesoporos igual a 0.65 cm³g⁻¹, un volumen de macroporos de 0.61cm³g⁻¹, un área superficial aparente de 284m²g⁻¹ y un contenido en níquel del 1% en peso. La activación del aerogel se realiza bien mediante aire o bien mediante dióxido de carbono (apartado 2-5 y Tabla 5).

El documento D02 divulga un catalizador para electrodos en células de combustible constituido por un aerogel de carbono dopado con un metal, níquel, entre otros que presenta un área superficial de 400m²/g. Dicho catalizador se deposita en forma de lámina sobre un cátodo (reivindicaciones 1,13, ,17 y 19).

En el documento D03 se estudian la morfología superficial, la dispersión metálica y la textura porosa de aerogeles de carbono monolíticos dopados con elementos metálicos de transición y sus derivados activados con vapor. En concreto, se describe un aerogel de carbono dopado con níquel (3.6% en peso) que presenta un volumen de mesoporos comprendido entre 0.248-0.647cm³g⁻¹, un volumen de macroporos comprendido entre 0.607 - 2.234 cm³g⁻¹ y una superficie BET comprendida entre 284-550m²g⁻¹ (apartados 1-2, Tablas 1 y 2).

El documento D04 describe la síntesis de xerogeles de carbono dopados con metales de transición. Los xerogeles dopados con níquel (1.1% - 1.2% en peso) presentan una superficie BET comprendida entre 145-705 m²/g, un volumen de microporos comprendido entre 0.07 -0.029 cm³/g y un volumen macroporos comprendido entre 0.15-1.40cm³/g. Así por tanto las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-8,12 y 14 -16 son conocidas de los documentos D01-D04.

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

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 8-11,13 y 17-27 y los documentos D01-D04 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un catalizador para la transformación electro-catalítica de CO₂ en hidrocarburos constituido por un gel de carbón dopado con níquel que haya sido activado con oxígeno diluido, hidróxido alcalino o ácido fosfórico consiguiendo un mayor volumen de mesoporos y microporos, así como, un proceso de transformación electro-catalítica basado en el uso del mismo. Además no sería obvio para un experto en la materia dicha activación y dicho proceso de transformación a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.