



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 366 848**

② Número de solicitud: 201100649

⑤ Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **02.06.2011**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.10.2011

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Granada
Hospital Real
c/ Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES**

⑧ Inventor/es: **Maldonado Hódar, Francisco José;
Jirglová, Hana y
Pérez Cadenas, Agustín Francisco**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Método de obtención de geles de carbón dopados, geles obtenidos por dicho método y su aplicación como catalizadores.**

⑦ Resumen:

Método de obtención de geles de carbón dopados, geles obtenidos por dicho método y su aplicación como catalizadores.

La presente invención se refiere a un método de síntesis de geles de carbón dopados superficialmente con nanopartículas metálicas basado en la formación de macromoléculas que comprenden un compuesto fenólico, un aldehído y al menos un surfactante, en el orden de las etapas, y en un control de las condiciones experimentales que permiten ajustar la porosidad, nanoestructura y química superficial del soporte, obteniendo una alta dispersión metálica superficial con alta resistencia a la sinterización. La invención también se refiere a los geles (aerogeles, xerogeles y criogeles) de carbón obtenidos mediante este método y a sus aplicaciones catalíticas.

ES 2 366 848 A1

DESCRIPCIÓN

Método de obtención de geles de carbón dopados, geles obtenidos por dicho método y su aplicación como catalizadores.

Sector de la técnica

La presente invención se enmarca dentro del campo de la fabricación de geles de carbón, más concretamente en la fabricación de geles de carbón dopados con metales, materiales empleados habitualmente en electroquímica, como catalizadores en reacciones de síntesis, interés energético o medioambiental, o como adsorbentes de gases u otras moléculas contaminantes.

Estado de la técnica

Los catalizadores metálicos soportados sobre materiales de carbón han sido usados con éxito en multitud de aplicaciones industriales. Los geles de carbón son materiales modernos, usados con éxito en muy diferentes aplicaciones. Aunque los geles inorgánicos (ej. gel de sílice) son materiales clásicos, los geles de carbón solo fueron desarrollados y patentados por Pekala a finales de los 80 [US Patent 4,873,218]. Estos materiales se preparan por carbonización de geles orgánicos, obtenidos a su vez por polimerización de resorcinol (u otros monómeros) y formaldehído en disolución acuosa y catalizada por Na_2CO_3 .

Desde finales de los años 90 los inventores de esta patente trabajan en la síntesis de aerogeles de carbón dopados con metales con la idea de obtener directamente materiales con actividad catalítica [*Carbon*, 37 (1999), pág. 1199-1205] y en sus aplicaciones catalíticas [*Applied Catalysis A: General*, 183 (1999), págs. 345-356]. El método de dopado inicial consistió en disolver la sal precursora de la correspondiente fase activa metálica en la disolución acuosa que contiene también los monómeros orgánicos. La gelificación produce un polímero orgánico dopado con el metal, que al ser carbonizado, produce simultáneamente el gel de carbón y la descomposición de la sal metálica, con formación de nanopartículas metálicas activas en catálisis dispersas en la matriz del gel. Al estar formadas junto a la matriz del polímero, su movilidad y posibilidad de sinterización es menor, y consecuentemente, se puede aumentar la estabilidad de los catalizadores con respecto a los que se preparan por impregnación u otros métodos clásicos. En el estado del arte se encuentran trabajos que describen la preparación de catalizadores metálicos basados en geles de carbón por otras técnicas, como el intercambio iónico, la impregnación directa o la adsorción en equilibrio. Los métodos en general presentan diversas desventajas. En este sentido por ejemplo los métodos basados en el intercambio iónico, adsorción, etc. no permiten ajustar la carga superficial del metal y requieren tratamientos químicos previos para la generación de puntos de anclaje en el soporte, por ejemplo por oxidación de la superficie. Los métodos de impregnación con la sal precursora, generan poca interacción del soporte con el metal, de forma que se favorece la sinterización y la desactivación del catalizador, especialmente a altas cargas metálicas.

Respecto a la actividad catalítica de los geles de carbón dopados, éstos han sido usados con éxito en múltiples aplicaciones: reacciones de interés energético (isomerización de alquenos, transformación de alcoholes), reacciones de interés medioambiental (combustión de contaminantes orgánicos del aire o la reducción de óxidos de nitrógeno). También se han aplicado con éxito como catalizadores de los procesos de oxidación avanzados tipo Fenton, para la eliminación de contaminantes colorantes en el agua o como adsorbentes de contaminantes en fase gaseosa. Otros usos son el almacenamiento de hidrógeno o en aplicaciones electroquímicas, como en células de combustible. Finalmente, cabe indicar la aplicación de catalizadores basados en geles de carbón en diversas reacciones de síntesis y en química fina, para la producción de moléculas con aplicaciones farmacéuticas, perfumería, o agroquímicos.

Los métodos conocidos de preparación de catalizadores basados en geles de carbón dopados para aplicaciones catalíticas presentan diversos problemas.

Por un lado, la disolución de la sal metálica en la disolución conlleva que una fracción (incontrolada) de partículas metálicas quede atrapada dentro de la estructura orgánica del gel (Figura 1), y consecuentemente quede aislada de los reactivos, de tal forma que permanecerán inactivas durante la reacción [*Catalysis B: Environmental*, 54 (2004), págs. 217-224]. La carga efectiva del catalizador es por tanto, incierta, no es controlable directamente, y además se desaprovecha parte de la fase activa que suelen ser metales caros (Pt, Pd, Au, Mo, Co).

Por otro lado, se requieren progresivamente catalizadores con mayores cargas metálicas en su superficie, específicamente para aplicaciones electroquímicas. Sin embargo otra desventaja adicional de los métodos conocidos es la imposibilidad de dopar a altas concentraciones metálicas, pues se provoca la precipitación del metal de la disolución y la formación de fases heterogéneas. En este sentido el dopado de la disolución original con altas cargas metálicas produce la precipitación del metal de la disolución, generando fases heterogéneas [*Carbon* 42 (2004) 3217-3227], por lo que esta técnica está limitada a bajas cargas. Para altas cargas metálicas no se recurre al dopado, sino a la impregnación del soporte. No obstante, la impregnación resulta en bajos valores de dispersión y una rápida sinterización del metal, específicamente a altas cargas metálicas y tratamientos térmicos severos, por lo que los catalizadores son poco activos. En estos casos, para mejorar la dispersión del metal sobre el soporte, la reducción de las correspondientes sales se lleva a cabo por métodos químicos que suelen ser caros, lentos y generan residuos no deseados [*Carbon*, 44 (2006) págs. 2516-2522].

Los procesos de descomposición de la sal precursora conducen también a procesos de sinterización. Alternativamente al tratamiento térmico, se usan agentes químicos reductores, que encarecen y dificultan el proceso de síntesis.

A la vista de lo expuesto la presente invención se enfrenta al problema de proporcionar un método de preparación de geles de carbón dopados con metal que supere al menos parte de las desventajas mencionadas.

El método de la presente invención se basa por una parte en la utilización de un surfactante que introduce gran cantidad de centros de anclaje en el hidrogel formado y en la realización a continuación de la etapa de dopaje sobre el hidrogel previamente obtenido. De este modo los geles dopados resultantes de la presente invención presentan una estable dispersión de la fase metálica (nanopartículas) sobre la superficie de su nanoestructura. Esta elevada dispersión resulta ventajosa durante la posterior carbonización del gel dopado, ya que le confiere a la fase metálica una elevada resistencia a la sinterización. Asimismo el método de la presente invención permite la obtención de aerogeles, xerogeles o criogeles, dependiendo de cómo se lleva a cabo la etapa de secado del gel dopado, dopados con diversos metales que son activos en múltiples procesos catalíticos.

El método contempla asimismo la posibilidad de variar y controlar las condiciones de síntesis, tales como el tipo y concentración de compuesto fenólico y aldehído, la naturaleza iónica y concentración del surfactante, y opcionalmente de co-surfactante, el pH, la temperatura de las distintas etapas, tales como la temperatura de gelificación, la de curado, la de carbonización, los tiempos de cada una de ellas, la presencia o ausencia de agitación. Esta versatilidad de parámetros y condiciones permite obtener geles con distintas características controladas de morfología (microesferas, nanoesferas, nanofibras, o materiales amorfos), porosidad (micro, mesoporosidad y macroporosidad), distribución superficial de las nanopartículas metálicas (y por tanto su accesibilidad a reactivos en posteriores reacción de catalización) y naturaleza química de las nanopartículas metálicas con elevada dispersión y alta resistencia a la sinterización, que presentan ventajas a la hora de su aplicación en procesos catalíticos en los que se vayan a emplear.

Descripción de las figuras

Figura 1. Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de una partícula metálica rodeada por la matriz del gel de carbón, generada por un método convencional anterior.

Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un xerogel comparativo de carbón dopado con Mo, sintetizado en ausencia de surfactantes y co-surfactantes.

Figura 3. Imagen de SEM de un xerogel de carbón dopado con Mo sintetizado por el método de la invención utilizando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante y 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) y t-butanol (t-BuOH) como co-surfactantes que conduce a la formación de nanofibras altamente recubiertas de nanopartículas metálicas.

Figura 4. Imagen de SEM de un xerogel de carbón dopado con Mo sintetizado por el método de la invención en presencia de CTAB y t-BuOH (en ausencia de TMB) que conduce a la formación de nanoesferas (nótese que estas son mucho más pequeñas que las mostradas en la Figura 2, que son del orden de las microesferas).

Figura 5. Imagen de HRTEM de un xerogel de carbón dopado con Mo amorfo.

Figura 6. Imagen de HRTEM de un xerogel de carbón dopado con Mo formado por nanoesferas de carbón.

Figura 7. Imagen de HRTEM de un xerogel de carbón dopado con Mo formado por nanofibras de carbón.

Figura 8. Espectro de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de un xerogel de carbón dopado con Mo (S13), sintetizado en ausencia de surfactantes que solo muestra la presencia de óxido de molibdeno.

Figura 9. Espectro de XPS de un xerogel de carbón dopado con Mo, sintetizado en presencia de surfactante catiónico que muestra una mezcla de carburo y óxido de molibdeno.

Figura 10. Comparación de la actividad catalítica en la reacción de deshidratación del propanol a propeno de dos geles de carbón dopados S7 y S10 obtenidos según el método de la presente invención.

Descripción de la invención

En un aspecto la invención se relaciona con un método para la preparación de un gel de carbón dopado con al menos un metal, que comprende la utilización de agua como disolvente, evitando así el uso de disolventes orgánicos y minimizando la formación de residuos. Dicho método en adelante método de la invención comprende las siguientes etapas:

- (i) obtención de un hidrogel a partir de un compuesto fenólico (R), un surfactante (S) y un aldehído, (F)
- (ii) dopaje del hidrogel resultante de la etapa (i), con al menos un metal,

ES 2 366 848 A1

- (iii) curado del gel dopado resultante de la etapa (ii) y
- (iv) carbonizar el gel curado resultante de la etapa (iii).

5

La obtención en primer lugar de un hidrogel comprende a su vez las etapas de:

- a) preparar una solución acuosa que comprende un compuesto fenólico y al menos un surfactante;
- 10 b) calentar dicha solución acuosa;
- c) adicionar gota a gota un aldehído sobre la solución acuosa; y
- 15 d) gelificación a temperatura constante hasta la obtención del hidrogel.

El surfactante útil para poner en práctica el método de la invención puede ser cualquier surfactante seleccionado del grupo formado por surfactantes aniónicos, catiónicos y no-iónicos. En una realización particular se utiliza un surfactante seleccionado del grupo formado por bromuro de hexadeciltrimetilamonio, dodecilbencensulfonato de sodio, y sorbitan monooleato de sodio. En una realización preferente se utiliza bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante catiónico (CTAB). En otra realización preferente se utiliza dodecilbencensulfonato de sodio (DCBS) como surfactante aniónico. En otra realización preferente se utiliza sorbitán monooleato (SPAN80), como surfactante no iónico. La concentración de surfactante puede variarse entre amplios márgenes. En una realización preferente la razón molar R/S es 2/1, independientemente de la naturaleza del surfactante.

25

Opcionalmente la obtención del hidrogel (etapa (i)) puede comprender el empleo de al menos un co-surfactante el cual se añade típicamente a la disolución acuosa preparada en a). Dicho co-surfactante puede añadirse en concentraciones variables. En una realización preferente se emplea como co-surfactante t-banol o 1,3,5 trimetil benceno (TMB). La relación molar R/cosurfactante es en una realización particular 1/1 o 2/1.

30

En principio el método de la invención puede ponerse en práctica con cualquier compuesto fenólico. Por compuesto fenólico en el contexto de la invención debe entenderse un compuesto orgánico que comprende un anillo benceno con al menos un sustituyente -OH. En una realización particular el compuesto fenólico es por ejemplo, resorcinol, fenol o catecol. En una realización preferente es resorcinol. El método de la invención puede ponerse en práctica con cualquier aldehído. Por aldehído ha de entenderse en la presente invención cualquier compuesto orgánico que presenta una función aldehído. Preferentemente dicho aldehído no contiene funcionalidades que interfieran en las reacciones que tienen lugar en el método de la invención. En una realización particular el aldehído es formaldehído.

35

La disolución acuosa obtenida en a) que comprende un compuesto fenólico, un surfactante y opcionalmente un co-surfactante, se calienta a continuación por encima de la temperatura ambiente. Típicamente se calienta a una temperatura comprendida entre 40°C y 60°C, preferentemente a 50°C. La temperatura alcanzada se mantiene a continuación durante las subsiguientes etapas de adición del aldehído c), gelificación d) y dopaje (ii).

40

A esta temperatura comprendida típicamente entre 40-60°C la reacción de gelificación ocurre instantáneamente con la adición de cada gota de aldehído de modo que se observa la aparición de nuevo hidrogel en la suspensión tras la adición de cada nueva gota. La etapa de gelificación d) se completa cuando todo el aldehído añadido ha reaccionado. El tiempo de gelificación depende de la temperatura, de la concentración y relación molar de reactivos (compuesto fenólico, aldehído, surfactante, y opcionalmente co-surfactante). En una realización particular el tiempo de gelificación es de dos horas a temperatura entre 40-60°C lo que asegura que todo el F añadido ha reaccionado. La gelificación se lleva a cabo bajo agitación.

50

Los agregados compuesto fenólico-aldehído (RF) del hidrogel se forman *in situ*, evitando el proceso de redispersión en disolventes orgánicos usado por Tonanon (Carbon 41 (2003) p. 2981-2990) y otros. La estructura del hidrogel orgánico se define en la etapa d) de gelificación y es función de las condiciones experimentales particulares en cada caso. Dicha estructura es homogénea y puede ser una microestructura, nanoestructura o ser amorfa. En ocasiones fracciones de material amorfo pueden aparecer junto al material estructurado.

55

Las razones molares de los reactivos (compuesto fenólico, aldehído, surfactante) se mantienen constantes durante el método de preparación. En una realización particular la relación molar R/F es 1/2, la relación molar R/S es 2/1 y la concentración de reactivos es del 10% en peso.

60

La etapa (ii) de dopaje se lleva a cabo utilizando un precursor del metal con el que se quiere dopar el gel. En una realización particular la etapa (ii) de dopaje se lleva a cabo adicionando al hidrogel resultante de la etapa (i) gota a gota una disolución saturada de precursor de metal. Durante esta etapa típicamente el gel se mantiene bajo agitación y a la temperatura arriba indicada de entre 40-60°C durante un tiempo variable. En general el tiempo de dopaje es de una hora después de la adición.

65

ES 2 366 848 A1

El método de la invención se basa en que una vez que el hidrogel está morfológicamente definido, y antes de completar su curación, esto es, antes de que adquiera demasiada rigidez y se pierdan sitios de anclaje, se añade la disolución del precursor de metal. De esta manera el hidrogel presenta una superficie que está compuesta por especies cargadas procedentes de la macromolécula RFS generada, y por tanto las especies metálicas son incorporadas fácilmente a dicha superficie desde la disolución. A diferencia de otros métodos en el estado de la técnica las especies metálicas no quedan atrapadas en el interior de la matriz del polímero generando partículas embutidas puesto que la gelificación ya se ha completado previamente, aunque no el curado. La fase metálica que se genera queda exclusivamente en superficie formando al final del método de la invención una alta dispersión de nanopartículas metálicas.

El precursor del metal puede ser cualquier sal de cualquier metal convencional tales como por ejemplo nitratos, sulfatos, acetatos, nitritos, sulfitos, cloruros, fluoruros, sulfuras, yoduros, etc. con metales en distinto estado de oxidación, así como mezclas de los mismos. En particular se utiliza una sal de cualquier metal catalíticamente activo, tales como Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Mo, etc. que se selecciona en función de la reacción que se vaya a querer posteriormente catalizar. En una realización particular el metal es Mo.

El empleo de un surfactante en la obtención del hidrogel forma agregados moleculares compuesto fenólico-aldehído-surfactante (RFS) con una carga que dependerá de la naturaleza del surfactante. Igualmente el metal en forma de sal, que se trata de una especie cargada (catiónica o aniónica), será pues atraída o repelida por el hidrogel dependiendo de las condiciones experimentales y de la naturaleza del RFS del gel. En este sentido el método de la invención favorece el establecimiento de interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de los núcleos de gel que van polimerizando y las especies del metal en disolución.

Las interacciones que presentan los metales con la superficie del hidrogel son distintas en función de la composición original de las disoluciones (tipos y concentración del compuesto fenólico, del aldehído, surfactante/s, co-surfactante/s, pH, etc.) de forma que las partículas metálicas se transforman en distintas especies químicas durante las etapas restantes del método de la invención.

La etapa (iii) de curado del gel dopado se lleva a cabo a una temperatura superior a la de gelificación de entre 40-60°C. En una realización particular se realiza a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C. El curado se lleva a cabo generalmente bajo agitación. El tiempo de curado es variable, aunque 24 h son suficientes en general para completar el curado. Mediante el curado tiene lugar el entrecruzamiento del polímero.

El método de la invención se lleva a cabo controlando el pH, la concentración de reactivos y la velocidad de agitación. El pH de la puede variar entre amplios márgenes. En una realización particular está en torno a 5.5. Valores superiores de pH de 7.5-9.5 se obtienen por adición de NaOH a la solución acuosa.

A continuación el gel curado obtenido se filtra, se seca y se carboniza.

El secado puede hacerse según tratamientos distintos dando lugar a un xerogel, un aerogel o un criogel: En una realización particular se obtiene un aerogel por secado supercrítico con CO₂. Para ello el gel resultante de la etapa (iii) se filtra y a continuación se suspende rápidamente en acetona para producir un intercambio iónico agua-acetona, ya que el agua no es soluble en CO₂ líquido. El intercambio se lleva a cabo durante un tiempo variable, generalmente de 48 h con renovación del disolvente cada 12 h, y finalmente el gel filtrado se seca en CO₂ supercrítico.

Los xerogeles pueden obtenerse directamente por secado en estufa, preferentemente mediante un secado primero a baja temperatura (por ejemplo 12 h a 50°C) seguido de otro secado durante por ejemplo 24 h a 110°C.

Los criogeles se obtienen mediante cualquier técnica criogénica convencional.

Una vez seco el xerogel, el aerogel, o el criogel obtenido se carboniza para rendir el gel de carbón dopado de la invención. La etapa (iv) de carbonización se hace en atmósfera inerte y bajo condiciones variables en cuanto a la temperatura final, el gradiente de temperatura, el tiempo, etc. En una realización particular se lleva a cabo en flujo de N₂. En atmósfera inerte, a mayor temperatura y mayor tiempo de carbonización se obtienen progresivamente fases metálicas más reducidas (óxidos en menor estado de oxidación) y finalmente se forman metales en estado de oxidación cero o incluso llegan a ocurrir reacciones con el carbón formando carburos metálicos.

En una realización particular la temperatura de carbonización está comprendida entre 400°C y 900°C. En otra realización particular la carbonización se realiza en corriente de N₂ (preferentemente a 100 cc/min) usando una rampa de calentamiento lenta de entre 1 y 2°C/min, hasta una temperatura dada, preferentemente 900°C. El alcanzar una temperatura elevada en esta etapa permite que el gel de carbón dopado de la invención sea estable hasta esta temperatura en cualquier aplicación catalítica posterior. En otra realización particular la temperatura de carbonización se mantiene durante 5 h. El gel de carbón dopado resultante se enfría lentamente en el mismo flujo de N₂.

El método de la invención presenta numerosas ventajas. En este sentido permite:

- Ajustar la morfología de las partículas del gel a formas avanzadas como nanofibras, nanoesferas, microesferas, forma amorfa.

ES 2 366 848 A1

- Ajustar la porosidad de los geles, es decir, la micro-, meso- y macroporosidad.
- Ajustar la química superficial de los geles variando los reactivos y surfactante (introducción de monómeros con heteroátomos).
- Evitar la formación de partículas metálicas atrapadas en el interior de la matriz orgánica y/o la precipitación de la fase metálica antes de la gelificación.
- Obtener altas cargas de metal distribuidas homogéneamente en la superficie del soporte formando nanopartículas de naturaleza química definida y con alta resistencia a la sinterización.
- Obtener catalizadores activos, selectivos y estables, en base a las propiedades anteriores.
- Se mejora la dispersión y resistencia a la sinterización de la fase metálica dispersa sobre el gel orgánico, de forma que se mejora el rendimiento de los geles de carbón dopados en aplicaciones muy variadas dentro de la catálisis heterogénea: energía, medio ambiente, industria farmacéutica, síntesis de compuestos como herbicidas, fitosanitarios, etc., tanto desde el punto de vista de su actividad y selectividad, como de la estabilidad del catalizador.

En otro aspecto la invención se refiere al gel de carbón dopado con al menos un metal obtenido mediante el método de la presente invención, en adelante gel de carbón dopado de la invención.

Los geles de carbón dopados de la invención se pueden caracterizar por diversos métodos.

Los inventores de la presente invención han caracterizado química y texturalmente geles de carbón dopados según la presente invención por aplicación de las técnicas convencionales. La textura porosa se ha analizado mediante adsorción física de gases (CO_2 a 273 K y N_2 a 77 K) y calorimetría de inmersión en benceno, estas técnicas permiten analizar distintos rangos de porosidad (micro-mesoporos) así como determinar los valores de las superficies externa e interna de los materiales.

La estructura química del polímero orgánico y de los geles de carbón se ha determinado también por diversas técnicas, termogravimetría (TG), difracción de rayos x (DRX), Espectroscopia de infrarrojos con transformadas de Fourier (FTIR) o espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS). Estas técnicas permiten analizar las variaciones sufridas por los geles dopados durante la etapa (iv) de carbonización, así como estudiar el estado químico de los metales y del soporte de los geles de carbón dopados de la invención.

La morfología de los geles se estudia mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la dispersión, tamaño de partícula y estructura cristalina se analiza por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y DRX.

En un aspecto adicional la invención se refiere al empleo del gel de carbón dopado de la invención como catalizador heterogéneo. El método de la invención mejora la dispersión y resistencia a la sinterización de la fase metálica dispersa sobre el gel orgánico del gel de carbón dopado de la invención, de forma que se mejora su rendimiento en cualquiera de sus posibles y variadas aplicaciones dentro de la catálisis heterogénea: energía, medio ambiente, industria farmacéutica, síntesis de compuestos como herbicidas, fitosanitarios, etc., tanto desde el punto de vista de su actividad y selectividad, como de su estabilidad.

A modo ilustrativo los inventores han estudiado la reacción de descomposición de isopropanol a propeno, utilizando geles de carbón dopados según la presente invención. Esta reacción es en sí misma una reacción test para caracterizar la acidez de los catalizadores, pero, además en este caso se genera un producto como es el propeno de alta demanda por ejemplo para la fabricación de plásticos.

De acuerdo con el método de la invención la morfología y química superficial del gel se define antes de la adición del precursor del metal, por lo que se pueden ajustar en función del tipo y concentración de monómeros (compuesto fenólico (R) y aldehído (F)) y surfactantes (S). Puesto que la polimerización del R y F ocurre en la disolución que contiene las micelas del surfactante, se evita la redispersión usada por otros métodos de síntesis como se ha mencionado anteriormente. Al definir la morfología, la meso y macroporosidad asociada al espacio entre partículas en este tipo de geles puede ser de esta forma controlada. La porosidad dependerá también del proceso de secado y carbonización, donde se genera la microporosidad por la salida de los gases de pirólisis. Durante la síntesis, la superficie del hidrogel que se va formando, estará constituida por diversas funciones químicas en la macromolécula del hidrogel RFS que atraen al metal de la disolución y lo fijan a la superficie de la partícula de hidrogel. De esta manera se obtiene una alta dispersión de nanopartículas metálica sobre las nanoestructuras del hidrogel previamente definidas.

Los inventores han comprobado que en ausencia de surfactantes y co-surfactantes (muestra S13), el gel de carbón con Mo dopado obtenido presenta una superficie de microporos de $173 \text{ m}^2/\text{g}$ y no se detectó capacidad alguna de adsorber N_2 . Esto indica un carácter exclusivamente microporoso del gel de carbón, donde los microporos son tan estrechos que presentan restricciones difusionales. Morfológicamente, este gel está compuesto por microsferas (Fi-

gura 2). Aunque además se observan tanto por HRTEM como por XPS una alta concentración de Mo superficial, se observa que junto a las nanopartículas depositadas sobre la superficie de las microesferas, hay ciertas partículas de forma acicular de carácter metálico. En ausencia de surfactante se produce pues una baja interacción del gel-metal, posiblemente como consecuencia de una menor concentración de especies afines en superficie y a la baja superficie (porosidad) de estas microesferas. Esto conlleva a la formación de partículas metálicas de gran tamaño, que aparecen independientes (segregadas) del soporte y que conllevan a la pérdida de actividad por su crecimiento cristalino. La DRX y el análisis de XPS confirman que el Mo en este caso permanece 100% en estado de óxido (Figura 8).

En presencia de un surfactante la porosidad y superficie de un xerogel de carbón según la invención aumenta, debido a que la descomposición del surfactante de la estructura orgánica durante la carbonización favorece la formación de poros. La combinación de los parámetros de síntesis (surfactantes, co-surfactantes, pH, etc.) permite obtener distintas morfologías, desde microesferas (tales como las mostradas en la Figura 2), nanofibras (Figura 3), nanoesferas (Figura 4), o materiales amorfos. En cualquiera de los casos (Figuras 5-7), se observa un recubierto homogéneo de metal con una alta concentración de nanopartículas metálicas y sin grandes cristales segregados. Todos ellos están dopados con Mo y fueron carbonizados a 900°C, es decir, a muy alta temperatura. Aún así, se observa una alta dispersión de nanopartículas (el tamaño de partícula es muy pequeño y no sinterizan incluso después de un tratamiento térmico a 900°C). No puede haber partículas metálicas embutidas puesto que éstas se forman después de la formación de la nanoestructura del hidrogel orgánico. En ningún caso, se observan grandes partículas metálicas segregadas, como anteriormente, de hecho, no se obtuvieron picos de DRX en estas muestras, indicando que las partículas metálicas son menores de los 4 nm, como consecuencia de que el metal está fuertemente anclado a la estructura del hidrogel, lo que dificulta su movilidad durante el calentamiento.

La concentración superficial de metal y naturaleza química de las nanopartículas metálicas se ha estudiado mediante análisis elemental, XPS y DRX. Las partículas metálicas que se forman por descomposición de la sal precursora durante la carbonización, son reducidas, primero a óxidos, progresivamente de menor estado de oxidación, después a metales en estado de oxidación cero, llegando incluso a la formación de carburos metálicos.

En trabajos previos [Applied Catalysis A: General 183 (1999) 345-356], se pone de manifiesto que al dopar con Cr, Mo, W a una carga total del 2.7% de metal en el gel de carbón, solo el W generaba un 5% del metal en forma de carburo (CW) al carbonizar a 1000°C. En el caso del aerogel dopado con Mo y carbonizado a 1000°C, presentó una carga superficial de Mo (determinada por XPS) del 3.2%, estando compuesto por una mezcla de óxidos de Mo (VI), (IV) y (III). Se forzó la formación de Mo₂C dado su importancia en determinados procesos industriales de hidrodesulfuración por tratamiento a alta temperatura en mezcla H₂/Ar y tras dicho tratamiento se forma entorno al 30% de Mo₂C sin modificar la cantidad de Mo superficial [Carbon 41 (2003) 1291-1299].

El análisis por XPS y DRX de las series de muestras obtenidas por este nuevo método de la invención permite concluir que: a) se obtienen concentraciones superficiales muy altas (como ya se había observado por TEM, Figuras 5-7) y que se favorece la formación de carburos metálicos directamente durante la carbonización. Esto evita largos y peligrosos tratamientos en H₂ y alta temperatura en el caso de tener que sintetizar dichas formas químicas.

Por ejemplo, un xerogel de carbón dopado con Mo (S7), con carga de metal similar a la anteriormente descrita (entorno al 3% total), sintetizado en presencia de un surfactante catiónico para obtener nanofibras dopadas con Mo y carbonizado a 900°C, presentó una composición superficial de Mo del 22.4%, de los cuales, el 63% está en forma de carburo, y el 37% restante como óxido, como se puso de manifiesto mediante análisis de XPS (Figura 9).

Se observa pues, que al estar el metal exclusivamente sobre la superficie del gel, la concentración superficial aumenta en torno a las 10 veces respecto a métodos conocidos, donde si bien, se consiguen altas dispersiones y una distribución homogénea del metal en el total de la estructura del hidrogel, la mayor parte de éste no aparece en superficie, donde es activo en reacción. Similarmente, las distintas interacciones metal-hidrogel RFS, inducen también un alto grado de carburización, incluso mayor que el obtenido anteriormente tras el tratamiento en H₂.

En ausencia de surfactantes, el metal se presentó 100% como óxido.

Los inventores han estudiado asimismo la influencia de la naturaleza del surfactante. Se realizaron ejemplos comparativos en los que la concentración molar de surfactante fue la misma, el pH está alrededor de 5.5 y se usó preferentemente, TMB y t-BOH como co-surfactantes. La carga metálica obtenida sobre la superficie de los xerogeles dopados con Mo, y la especie química que forman, varió enormemente con el tipo de surfactante, como se muestra en la siguiente tabla.

Muestra	Surfactante	%Mo (XPS)	% Mo (Mo ₂ C)	%MoO ₃
S2	CTAB catiónico	18.2	37	63
S3	DCBS aniónico	4.2	0	100
S4	SPAN80 no iónico	7.8	19	81

ES 2 366 848 A1

Se observa que el surfactante catiónico favorece en mayor medida la fijación de las especies de Mo en disolución, así como, su transformación en carburo. Esto es debido a que la sal precursora usada en este caso fue el heptamolibdato amónico, de forma que los aniones $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ son más atraídos por la presencia de especies catiónicas en la superficie. La concentración de Mo cuando la síntesis se lleva a cabo en presencia de surfactante aniónico es la más baja de la serie, probablemente como consecuencia de repulsiones, además, no se observó la formación del carburo. El comportamiento del xerogel sintetizado en presencia de surfactantes no iónicos es intermedio entre el catiónico y aniónico, tanto en su capacidad de fijar el metal como en las especies químicas que se forman. El tipo de interacciones, y consecuentemente, tanto la carga del metal como su estado químico final, dependen de la naturaleza del surfactante y su capacidad de formar agregados RFS.

Los inventores han estudiado la influencia del pH del hidrogel en la carga y forma química del Mo final que se resume en la siguiente tabla:

Muestra	pH	%Mo (XPS)	% Mo (Mo_2C)	% MoO_3
S2	5.3	18.2	37	63
S7	7.5	22.4	63	37
S9	9.8	17.5	43	57

En este caso, las interacciones atractivas son óptimas a pH alrededor del neutro favoreciendo simultáneamente la carburización del Mo.

Ejemplos

Se muestran a continuación ejemplos de síntesis y características de dos xerogeles dopados con Mo según la invención en condiciones experimentales idénticas, en las que sólo varía ligeramente la composición de disolución inicial. Se eligen estas dos muestras, entre las muchas sintetizadas, para mostrar la importancia de un control estricto de las condiciones de síntesis. Pequeñas variaciones en composición, pH, temperatura, agitación, etc, puede conllevar a cambios significativos en las propiedades de las muestras. Así pues, las muestras seleccionadas se prepararon llevando a cabo un estricto control de las mismas, en las condiciones y orden descritos anteriormente, usando las relaciones molares:

	R	F	W	Mo (% peso)	Surfactante	TMB	t-BuOH	NaOH	pH
S10	1	2	180	1	0.5 CTAB catiónico	NO	1	0.125	7.5
S7	1	2	180	1	0.5 CTAB catiónico	0.5	1	0.125	7.5

La porosidad y superficie de los xerogeles de carbón obtenidos fueron:

	S_{mic} [m^2/g]	W_{mic} [cm^3/g]	L_0 [nm]	S(BET) [m^2/g]
S7	555	0.15	0.54	192
S10	547	0.15	0.55	161

5 Ambos xerogel es eminentemente microporosos. La microporosidad es similar así como sus valores de superficie. La diferencia entre S_{mic} y SBET indica restricciones difusionales al interior de dicha microporosidad. Nótese no obstante, que la presencia del surfactante en la mezcla de síntesis conlleva a un aumento significativo de la superficie del hidrogel respecto a la muestra sintetizada como blanco ($S_{mic} = 173 \text{ m}^2/\text{g}$). En ambos casos, los valores de superficie son similares porque también lo es el tipo y concentración de surfactante.

Morfología

10 La morfología de las partículas del hidrogel sufre una importante transformación por el pequeño cambio de la composición inicial del sistema. El tipo de partícula es independiente al metal, pues se forma antes de la presencia de éste, y se debe, en este caso, a la presencia o no del TMB, que es la única variable de síntesis entre ambas muestras. En ausencia de TMB se obtienen nanoesferas (Figuras 4 y 6), en presencia de TMB, nanofibras (Figuras 3 y 7).

15 *Dispersión metálica: formación de nanopartículas superficiales*

Muestra	%Mo (XPS)	% Mo (Mo ₂ C)	%MoO ₃
S7	22.4	63	37
S10	28.7	50	50

25 En ambos casos se obtiene un alto grado de dispersión superficial, nótese que la concentración de Mo sobre el total de reactivos es del 1% peso (en tomo al 3% en el xerogel de carbón final), mientras que el XPS muestra concentraciones de Mo alrededor del 25% en peso. En ambos casos se obtiene también un alto grado de carburización al carbonizar a 900°C. Estos grados de carburización se podrán ajustar disminuyendo/aumentando la temperatura o el tiempo de tratamiento, durante la carbonización.

Aplicaciones

35 La actividad de los catalizadores obtenidos por este método dependerá del metal depositado, de su forma química y dispersión. Para probar la actividad catalítica de estos geles se ha comprobado su eficiencia en la transformación de propanol en propeno. Los catalizadores funcionan en esta reacción en base a su acidez. En este caso, dicho parámetro está ligado a la concentración superficial de óxido, así, la actividad es mayor en el caso del S10 que en el S7 (Figura 10), de acuerdo con los resultados mostrados previamente. Con ambos catalizadores, se obtiene selectivamente propeno, aumentando la conversión al aumentar la temperatura. Por el contrario, al aumentar el contenido en C_2Mo se espera una mayor eficiencia en reacciones tipo hidrodesulfuración (no probada aquí). La deposición de otros metales abre el camino de aplicaciones electrocatalíticas, reacciones medioambientales, energéticas, etc.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método de síntesis de un gel de carbón dopado con al menos un metal, que comprende las siguientes etapas:

- (i) la obtención de un hidrogel a partir de un compuesto fenólico, un surfactante y un aldehído,
- (ii) dopaje del hidrogel resultante de la etapa (i), con al menos un metal,
- (iii) curado del gel dopado resultante de la etapa (ii) y
- (iv) carbonizar el gel curado resultante de la etapa (iii).

2. Método de síntesis de un gel de carbón dopado con al menos un metal según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa de obtención (i) comprende:

- a) preparar una solución acuosa que comprende un compuesto fenólico y al menos un surfactante;
- b) calentar dicha solución acuosa;
- c) adicionar gota a gota un aldehído sobre la solución acuosa;
- d) gelificación a temperatura constante hasta la obtención de un hidrogel.

3. Método de síntesis de un gel de carbón dopado con al menos un metal según la reivindicación 1 o 2 en el que la etapa (ii) de dopaje se lleva a cabo adicionando al hidrogel resultante de la etapa d) gota a gota una disolución saturada de precursor del metal.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la solución acuosa que comprende un compuesto fenólico y al menos un surfactante se calienta a una temperatura comprendida entre 40 y 60°C y ésta se mantiene durante las etapas de adición del aldehído c), gelificación d) y dopaje (ii).

5. Método de síntesis de un gel de carbón dopado con al menos un metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la etapa (iii) de curado se lleva a cabo a una temperatura superior a la de gelificación.

6. Método según la reivindicación 5, en el que la etapa de curado (iii) del gel dopado se realiza a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque:

- a) la relación molar compuesto fenólico/aldehído es 1/2, la relación molar compuesto fenólico/surfactantes es 2/1 y éstas se mantienen constantes y porque la concentración de compuesto fenólico, surfactante, aldehído es del 10% en peso.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el gel dopado obtenido de la etapa (iii) presenta una estructura seleccionada de entre nanofibras, microesferas, nanoesferas y amorfo.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el gel dopado obtenido de la etapa (iii) se seca y a continuación la carbonización (iv) se lleva a cabo en atmósfera inerte a temperatura comprendida entre 500-900°C.

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el compuesto fenólico utilizado es resorcinol.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el aldehído utilizado es formaldehído.

12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el surfactante se selecciona del grupo formado por surfactantes catiónicos, aniónicos y no-iónicos.

13. Método según la reivindicación 12 en el que el surfactante se selecciona del grupo formado por bromuro de hexadeciltrimetilamonio, dodecilbencensulfonato de sodio, y sorbitan monooleato de sodio.

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la solución acuosa comprende además un co-surfactante, preferentemente seleccionado de entre 1,3,5 trimetil benceno y t-butanol.

ES 2 366 848 A1

15. Gel de carbón dopado con al menos un metal obtenido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

16. Empleo del gel de carbón dopado con al menos un metal según la reivindicación 15, como catalizador heterogéneo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Figura 1



Figura 2

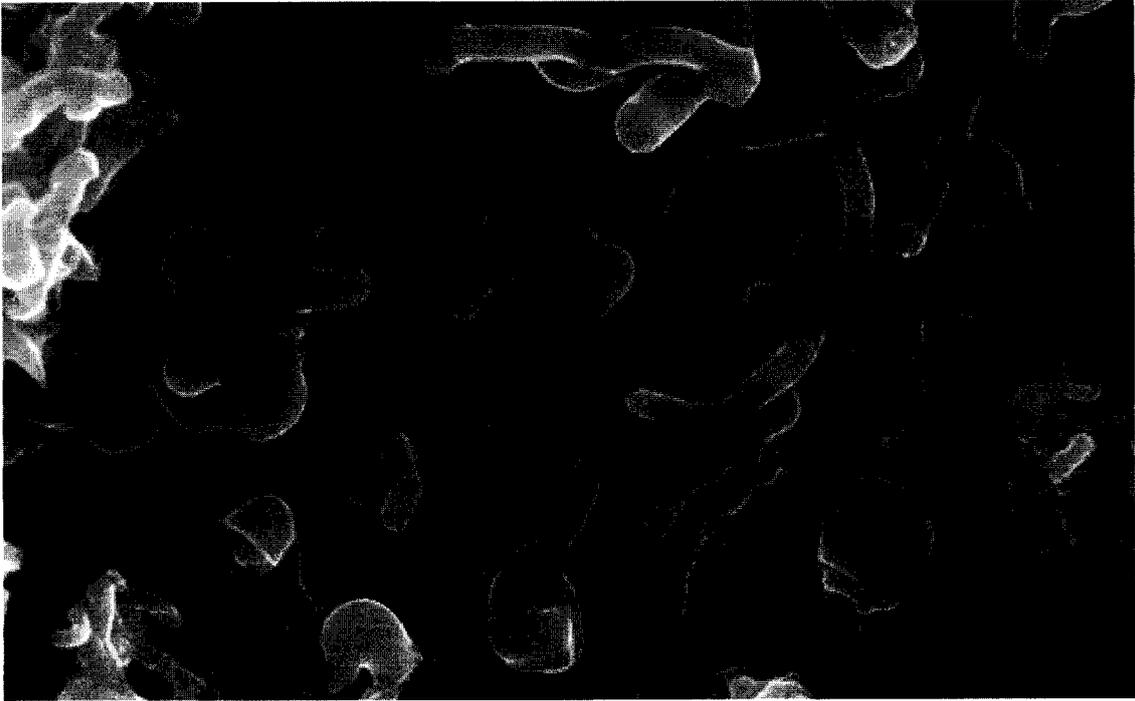


Figura 3

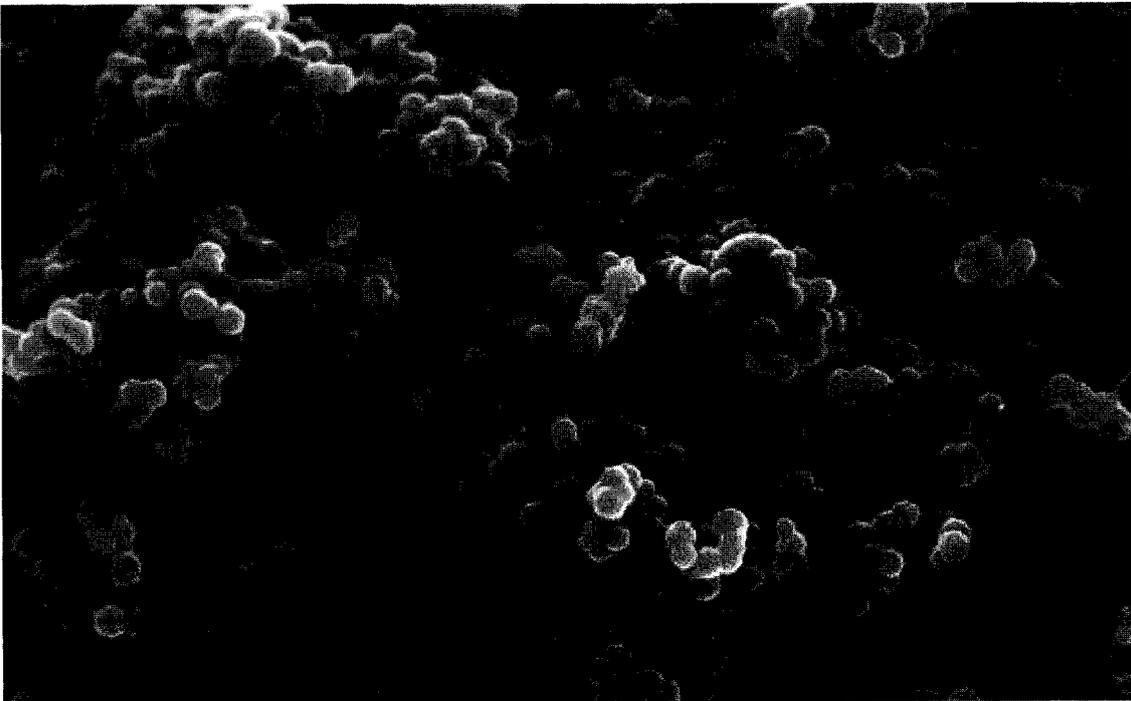


Figura 4

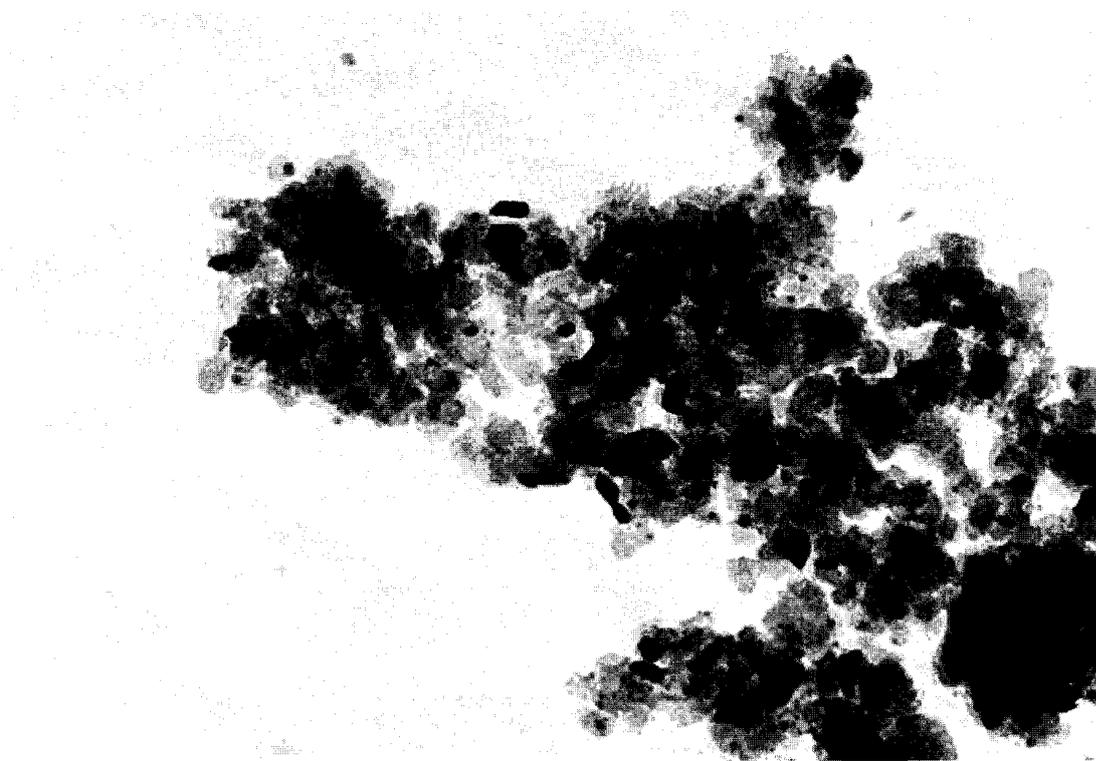


Figura 5



Figura 6

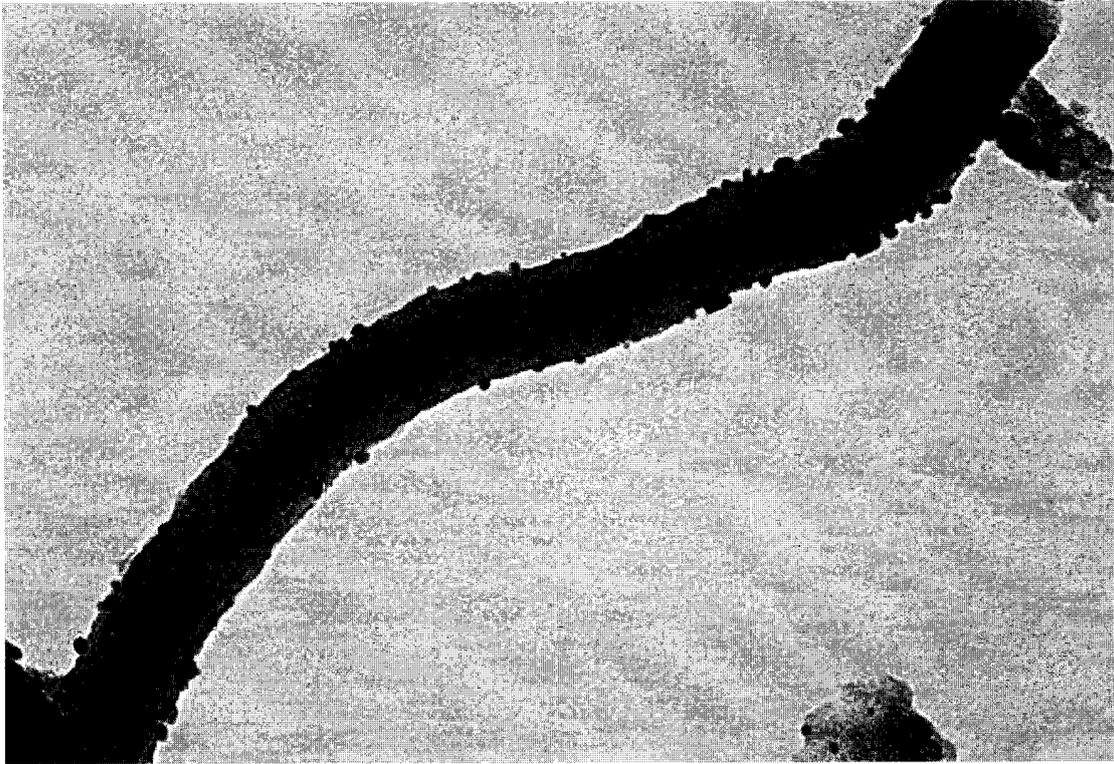


Figura 7

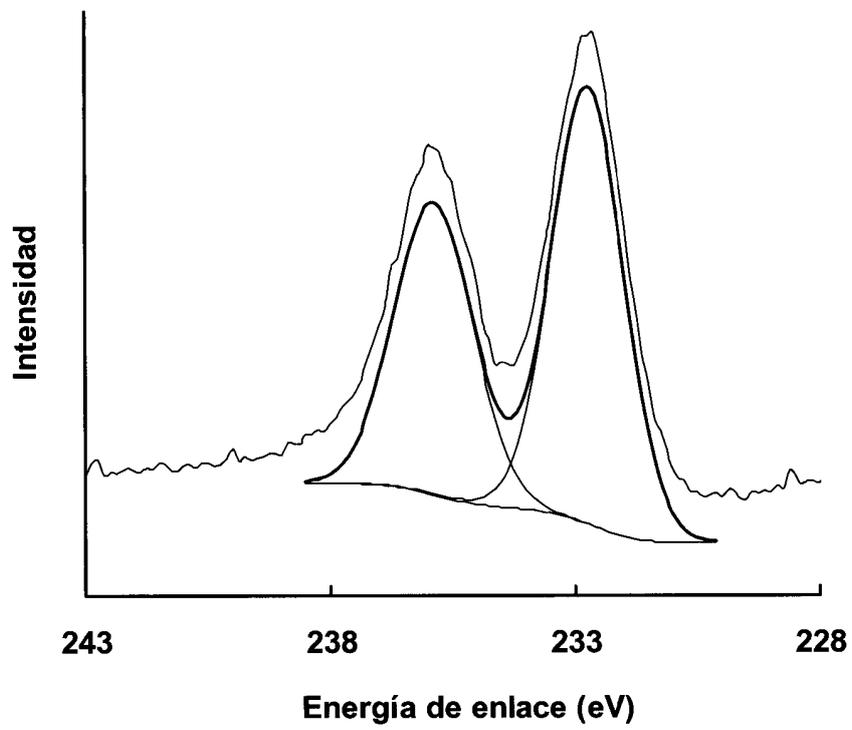


Figura 8

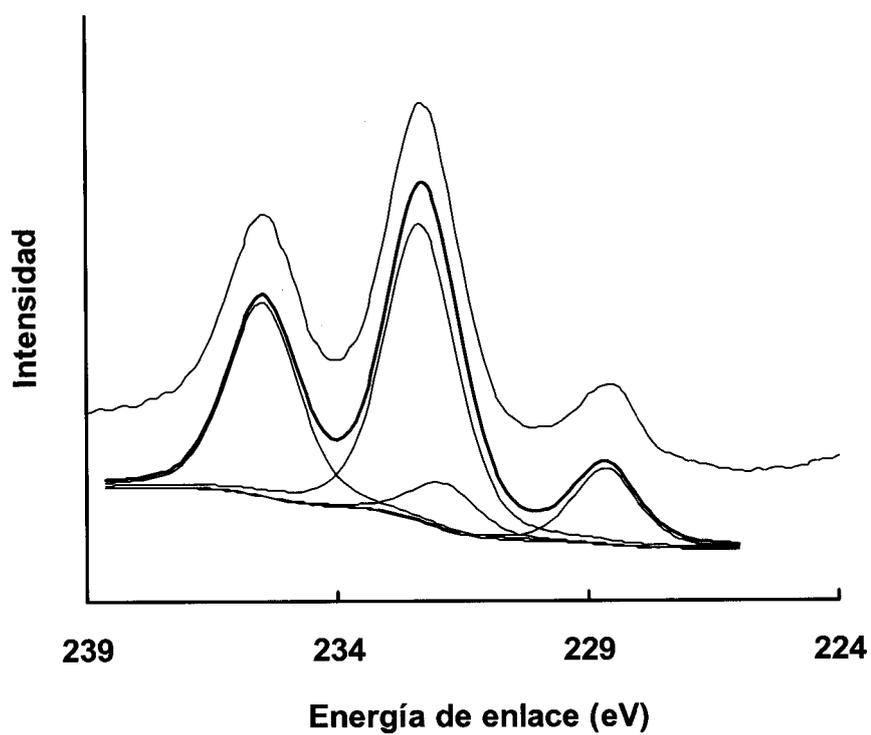


Figura 9

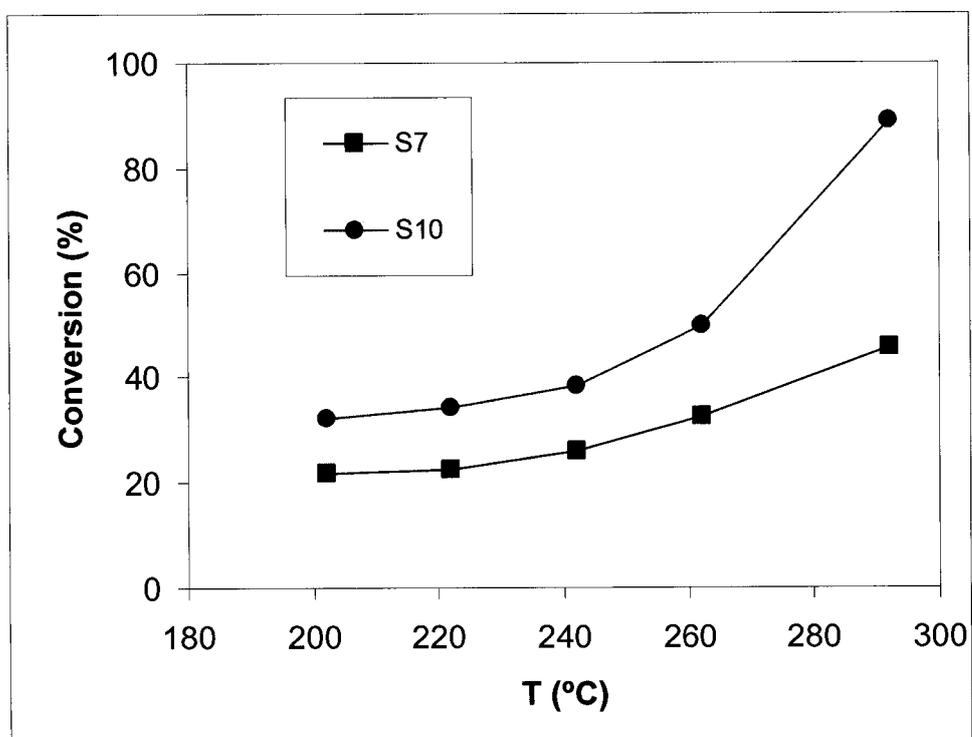


Figura 10



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201100649

②² Fecha de presentación de la solicitud: 02.06.2011

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C01B31/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CZAKKEL et al. Cu-doped resorcinol-formaldehyde (RF) polymer and carbon aerogels. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, Vol. 337, páginas 513-522, páginas 513-514.	1-16
A	MORENO-CASTILLA et al. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. Carbon, 2005, Vol. 43, páginas 455-465, páginas 457-458.	1-16
A	BRUNO et al. Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010, Vol. 358, páginas 13-20, página 14.	1-16
A	CZAKKEL. Metal Doped Carbon Gels. Tesis doctoral. 2009, Budapest University of Technology and Economics, páginas 3-4.	1-16
A	US 7378450 B2 (ERKEY et al.) 27.05.2008, ejemplos 1,3,13.	1-16
A	WORSLEY et al. Influence of sodium dodecylbenzene sulfonate on the structure and properties of carbon aerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, Vol. 356, página 172- 174, página 172.	1-16

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
04.10.2011

Examinador
A. Rua Agüete

Página
1/4

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

C01B

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, TXTUS, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.10.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	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	CZAKKEL et al. Cu-doped resorcinol-formaldehyde (RF) polymer and carbon aerogels. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, Vol. 337, páginas 513-522, páginas 513-514.	
D02	MORENO-CASTILLA et al. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. Carbon, 2005, Vol. 43, páginas 455-465, páginas 457-458.	
D03	BRUNO et al. Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010, Vol. 358, páginas 13-20, página 14.	

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 invención es el método de síntesis de un gel de carbón dopado con al menos un metal mediante las etapas de obtención de un hidrogel, dopaje del hidrogel con al menos un metal, curado y carbonizado. En la obtención del hidrogel se utilizan un compuesto fenólico, un aldehído y al menos un surfactante que genera una elevada interacción gel-metal y permite obtener un gel de carbón dopado con una gran dispersión superficial de nanopartículas que se utiliza como catalizador heterogéneo.

El documento D1 divulga un método de síntesis de un gel de carbón dopado con cobre u otras sales metálicas mediante las etapas de obtención de un hidrogel partiendo de resorcinol y formaldehído, dopaje con una sal metálica, secado y carbonizado (ver apartado 2.1).

El documento D2 divulga un método de síntesis de un gel de carbón dopado con diferentes tipos de metales mediante la introducción de un precursor metálico en una mezcla de resorcinol y formaldehído y posterior carbonizado. Se utiliza como catalizador (ver conclusiones).

El documento D3 divulga un método de síntesis de un gel de carbón mediante las etapas de obtención de un hidrogel partiendo de resorcinol, formaldehído y un surfactante, curado y carbonizado (ver apartado 2.1).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para la obtención de un gel de carbón dopado con al menos un metal que parta de una mezcla de un compuesto fenólico y un aldehído en presencia de un surfactante previamente a la etapa de dopado. La utilización de un surfactante provoca la creación de gran cantidad de centros de anclaje por lo que aumenta la interacción metal-gel produciendo un gel de carbón con gran dispersión superficial de nanopartículas, lo que favorece su actividad catalítica.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-14 para el método de obtención, en la reivindicación 15 para el gel de carbono obtenido y en la reivindicación 16 para su utilización como catalizador, de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP)