

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 704**

21 Número de solicitud: 201530109

51 Int. Cl.:

C07C 1/12 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

B01J 19/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

28.01.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.07.2016

Fecha de concesión:

03.05.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.05.2017

73 Titular/es:

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (40.0%)

4, place Jussieu

75005 Paris FR;

**INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO-UNIVERSIDADE
DE LISBOA (20.0%);**

UNIVERSITAT DE BARCELONA (10.0%) y

**FUNDACIÓ INSTITUT DE RECERCA EN ENERGIA
DE CATALUNYA (30.0%)**

72 Inventor/es:

ANDREU ARBELLA, Teresa;

MORANTE LLEONART, Juan Ramón;

AMOUREUX, Jacques;

CAVADIAS, Simeon;

NIZIO, Magdalena;

OGNIER, Stéphanie;

FARIA DE BARROS HENRIQUES, Carlos Manuel;

MADEIRA LOPES, José Manuel Felix;

**BISCAYA SEMEDO PEREIRA DA GRAÇA, Inès
Sofia;**

GOMES RIBEIRO, Maria Filipa y

BACARIZA REY, María Del Carmen

74 Agente/Representante:

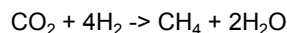
PONTI SALES, Adelaida

54 Título: **Procedimiento para la reducción de dióxido de carbono a metano mediante catalizador
activado por plasma DBD**

57 Resumen:

Procedimiento para la reducción de dióxido de
carbono a metano mediante catalizador activado por
plasma DBD.

La presente invención se refiere a procedimiento para
llevar a cabo la siguiente reacción con un catalizador:



caracterizado porque:

- dicho catalizador se basa en la combinación de
dióxido de cerio y níquel; y

- dicho catalizador está activado por un plasma DBD
(descarga de barrera dieléctrica).

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 578 704 B1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A METANO
MEDIANTE CATALIZADOR ACTIVADO POR PLASMA DBD**

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la producción sintética de metano. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento a baja temperatura que utiliza un catalizador activado por plasma DBD (descarga de barrera dieléctrica).

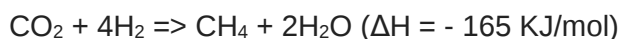
10

Antecedentes

De acuerdo a la reacción de Sabatier, la reducción del dióxido de carbono se obtiene mediante la interacción con hidrógeno en, por ejemplo, catalizadores basado en Ni y los productos obtenidos son $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

15

La reacción es la siguiente:



20

Hasta la fecha, este procedimiento puede llevarse a cabo a bajas temperaturas ($T < 250^\circ\text{C}$), pero la conversión es cercana a cero.

Además, si este procedimiento se realiza a alta temperatura ($T > 420^\circ\text{C}$), este procedimiento puede conducir a una reacción secundaria debido a la exotermicidad del propio procedimiento en el que la selectividad a metano disminuye y los productos se transforman en $\text{CO} + \text{H}_2$.

25

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de un procedimiento para la obtención de metano como se indica más arriba en que el procedimiento se puede llevar a cabo a bajas temperaturas y presión atmosférica con una alta tasa de conversión (al menos $> 80\%$) y una alta selectividad ($> 95\%$) y sin reacciones secundarias.

30

Descripción resumida

Los presentes inventores han encontrado inesperadamente que el uso de catalizadores seleccionados activados por plasma DBD permite superar todos los inconvenientes

35

anteriormente mencionados presentes en la reacción típica de Sabatier y permite llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas con un alto rendimiento.

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la reacción de Sabatier con un catalizador activado por plasma DBD (descarga de barrera dieléctrica) desde temperatura ambiente hasta los intervalos en los que se forma $\text{CO} + \text{H}_2$.

La presente descripción también se refiere a un reactor adecuado para realizar el procedimiento según la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Esquema de funcionamiento de un reactor DBD. Reactor de catálisis por plasma para la metanización de CO_2 .

Figura 2. Comparación entre con plasma y sin plasma de la conversión total de CO_2 y la selectividad a metano en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 150°C obtenida usando el reactor DBD descrito en la figura 1 y el catalizador mesoporoso desarrollado en base a la réplica mesoporosa SBA-15 de dióxido de cerio-dióxido de circonio que ha sido impregnado con níquel en un porcentaje de 15% de níquel con una composición de 10% de dióxido de circonio. El procedimiento de trabajo fue en condiciones adiabáticas. En la figura, A (parte superior de la representación) significa con plasma y B (parte inferior de la representación), sin plasma.

Figura 3. Comparación entre con plasma y sin plasma de la conversión total de CO_2 y la selectividad a metano en el intervalo estándar de temperatura de operación obtenida empleando el reactor DBD descrito en la figura 1 y el catalizador mesoporoso desarrollado en base a una réplica mesoporosa SBA-15 de dióxido de cerio-dióxido de circonio que ha sido impregnado con níquel en un porcentaje de 15% de níquel con una composición de 10% de dióxido de circonio. El procedimiento de trabajo fue en condiciones isotérmicas. En la figura, A (parte superior de la representación) significa con plasma y B (parte inferior de la representación), sin plasma.

Figura 4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del material mesoporoso de dióxido de cerio-dióxido de circonio impregnado con níquel mostrando la pared (figura 4A, izquierda) y el tamaño de poro de estos catalizadores nanoestructurados (figura 4B, derecha).

Figura 5. Reducción térmica programada con hidrógeno del material mesoporoso de dióxido de cerio-dióxido de circonio impregnado con níquel, correspondiendo la línea superior a Ni-CeZr al 15% (80:20), la línea central a Ni-CeZr al 15% (90:10) y la línea inferior a Ni-Ce al 15%.

Figura 6. Consumo de hidrógeno bajo condiciones H₂-TPR (reducción programada de la temperatura) que señala que, después del pre-tratamiento reductor, la mayoría de las partículas de Ni se reducen. La línea vertical muestra la temperatura de pre-reducción (470°C), siendo el área debajo de la curva de la izquierda (temperatura más baja) la reducción principal para NiO.

Figura 7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de los catalizadores basados en zeolita-Ni, teniendo la figura 7A (figura superior) una resolución más baja y la figura 7B (figura inferior) una resolución más alta.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la siguiente reacción (reacción de Sabatier) con un catalizador:



caracterizado porque:

- el catalizador se basa en la combinación de dióxido de cerio y níquel; y
- el catalizador está activado por un plasma DBD (descarga de barrera dieléctrica).

Preferiblemente, dicho catalizador basado en la combinación de dióxido de cerio y níquel se obtiene de dióxido de cerio o dióxido de cerio-dióxido de circonio mesoporosos enriquecidos con níquel (Ni) o de una zeolita impregnada con Ni y dióxido de cerio. La concentración de dióxido de circonio y níquel en el dióxido de cerio permite regular la capacidad de almacenamiento de oxígeno, así como la propia función catalítica. Además, el uso de un soporte ternario con una composición variable modifica la conductividad eléctrica y térmica del material catalítico lo que determina la temperatura de estabilización trabajando en condiciones adiabáticas. La composición, la estructura y contenido en níquel del catalizador

basado en estructuras mesoporosos o zeolitas tienen influencia en los intervalos adiabáticos e isotérmicos.

En la presente invención, por "mesoporoso" se entiende un material que contiene poros con
5 diámetros entre 2 y 50 nm.

Debido a las características exotérmicas de la reacción, la nanoestructura y la composición de los catalizadores también tienen influencia sobre la velocidad cinética de la reacción.

10 Debido a que las temperaturas medidas en el procedimiento son la del lecho catalítico y no la del sitio catalítico, la naturaleza del catalizador y su estabilidad térmica es un aspecto importante en el procedimiento de la invención. Esta diferencia explica no sólo la aparición de la reacción de RWGS (reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua) a 350°C (temperatura medida), sino también el envejecimiento del catalizador y cambios en la
15 naturaleza de los sitios catalíticos (deposición de carbono, la captura de agua en la forma de hidrato o hidrato de carbonato).

La idoneidad del catalizador reside en sus características intrínsecas: su porosidad y área superficial específica, la naturaleza de los sitios metálicos, el contenido de iones de metales
20 alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras (probablemente responsables de los intercambios iónicos o electrónicos en la superficie), la polarizabilidad de los sitios de adsorción, y la conductividad eléctrica y térmica del sustrato/soporte.

Asimismo, otro parámetro a tener en cuenta para la elección del catalizador es la
25 conductividad térmica del soporte como control de la temperatura del lecho catalítico.

Los sitios metálicos, tales como el níquel, y algunos óxidos o elementos alcalinos (Na, K, Ca, Mg, Cs,...) adicionales, así como óxidos de tierras raras, controlan la cinética y reacciones secundarias.

30 Al mismo tiempo, la temperatura de la superficie y su polarización por el plasma necesitan una conductividad eléctrica específica global. De esta manera, el presente procedimiento permite controlar la cinética de adsorción y desorción de las especies y principalmente del H₂O.

35 El procedimiento de la invención une el efecto combinado entre dióxido de cerio y níquel. Se

- ha realizado y probado utilizando dos tipos de estrategias. La primera se basa en un material compuesto mesoporoso de dióxido de cerio-dióxido de circonio que se obtiene generalmente por un método de replicación de diferentes tipos de sílices mesoporosas (SBA-15, KIT-6,...) que está enriquecido con níquel. En una realización adicional, el dióxido de cerio, o
- 5 alternativamente dióxido de cerio-dióxido de circonio, mesoporosos enriquecidos con níquel comprende también óxidos de tierras raras. En una realización preferida adicional, el contenido de níquel varía entre 5 y 15% en peso con respecto a toda la composición del catalizador y el contenido de dióxido de circonio, en el caso de dióxido de cerio-dióxido de circonio, hasta el 20% en peso formando un compuesto ternario de óxido de circonio y cerio.
- 10 La segunda estrategia se basa en una zeolita (en particular zeolita HY) impregnada con Ni y dióxido de cerio y, en una realización preferida, comprende, además, un metal alcalino seleccionado entre Na, K, y Cs. En este caso, en una realización preferida adicional, el contenido de níquel varía entre el 10 y el 20% en peso con respecto a toda la composición del catalizador y un contenido de cerio del 15 al 30% en peso.
- 15 En todos los casos, los catalizadores basados en níquel normalmente se reducen bajo un flujo de hidrógeno en el intervalo de 350°C a 500°C.
- El catalizador seleccionado se coloca entre los electrodos del reactor DBD permitiendo que
- 20 las especies gaseosas fluyan y se activa mediante descargas pulsadas de alta tensión (en el intervalo de pocas decenas de kV) con una duración en el intervalo de nanosegundos a microsegundos. Esta polarización, combinada con la adsorción, desorción y la interacción de catalizador/gas, da lugar a la formación de plasma, así como a su activación.
- 25 La activación del catalizador por el plasma es la clave del procedimiento. La potencia eléctrica suministrada al lecho fijo en forma de alta tensión sinusoidal o pulsada, crea múltiples descargas irregulares ("streamers") en las ondas portadoras de HV (alta tensión), durante la polarización positiva y negativa. Estas descargas irregulares de cientos de picosegundos a decenas de nanosegundos, que corresponde a una frecuencia de unos pocos MHz, son
- 30 responsables de la polarización negativa o positiva de los sitios del catalizador. Esta polarización induce las reacciones de adsorción y desorción incluso a bajas temperaturas (<200°C). Sin polarización (procedimiento convencional) la temperatura de trabajo es más alta, habitualmente, de 300°C a 420°C. En una realización adicional, el catalizador de la invención se activa mediante plasma DBD mediante el suministro de una potencia eléctrica
- 35 de 3 W/g de catalizador al lecho de reacción.

Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en condiciones adiabáticas hasta alcanzar un estado estacionario, continuando entonces con condiciones isotérmicas.

5

En condiciones adiabáticas (figura 2), con plasma, el procedimiento comienza a temperatura ambiente; entonces la descarga aumenta la temperatura. La reacción entonces se inicia y debido a sus exotermicidad, la temperatura del reactor se incrementa adicionalmente y se estabiliza, por debajo de 150°C en función de la conductividad térmica del sistema global.

10

En condiciones isotérmicas (figura 3), en el intervalo de 200°C-420°C, el reactor se calienta mediante una fuente de calor externa en ambos casos (con plasma o sin plasma). Se exploró este intervalo de temperaturas porque 360°C es la óptima para la reacción Sabatier en el procedimiento convencional dado a conocer en el estado de la técnica.

15

Además, se da a conocer un reactor adecuado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la presente invención. Dicho reactor de acuerdo con la figura 1, que se utiliza sólo con fines ilustrativos, comprende los siguientes elementos:

a) un tubo cilíndrico 1 de vidrio o sílice, con un diámetro externo que puede variar de 8 a 20 mm (diámetro real de 10 mm), y una pared de grosor entre 1 y 2 mm, que es la pared del reactor. La cara externa del tubo, en la parte central, está rodeada por una lámina metálica 2 que constituye el electrodo de tierra.

b) un segundo tubo concéntrico 3, de vidrio, sílice, alúmina u otros materiales dieléctricos, con un diámetro que varía entre 3 y 16 mm (diámetro real 3 mm). Este tubo constituye el envolvente del electrodo de alta tensión 4.

c) el catalizador 5, dióxido de cerio-dióxido de circonio mesoporoso o zeolita enriquecida, rellena el espacio anular entre los dos electrodos en la parte central del reactor. En la presente configuración, el volumen de catalizador es de 0,5 ml, pero puede aumentarse hasta 5 ml cambiando los diámetros de los dos tubos concéntricos.

30

El electrodo de alta tensión 4 puede alimentarse por una corriente alterna o corriente pulsada con una tensión de 8-15 kV (14kV en las condiciones actuales). La potencia inyectada en estas condiciones es de aproximadamente 3 W por g de catalizador.

35 La alimentación de gas en la entrada 6a con una composición de 20% vol. de CO₂ y 80% vol.

de H_2 tiene un flujo total de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. El reactor puede calentarse mediante aire caliente hasta 500°C .

La composición gaseosa de los productos, a la salida del reactor (6b), se analiza mediante cromatografía de gases, espectroscopía de IR, espectrometría de masas y por un sensor específico para CO_x . Los productos condensables, principalmente agua, se recogen para su análisis posterior.

El balance de masa se lleva a cabo en estado estacionario (después de 20 minutos de funcionamiento), y se calcula la tasa de conversión del dióxido de carbono y la producción de metano o monóxido de carbono.

El objetivo principal, bajo condiciones de plasma, es llegar a un reactor "atémico", lo que significa que la temperatura es cercana a la resultante del equilibrio energético entre el calentamiento del gas, la producción de entalpía y la pérdida de energía a través del tubo de cuarzo. Por lo tanto, la temperatura del reactor se estabiliza, bajo condiciones de plasma, en un intervalo muy bajo, menos de 150°C . Sin embargo, los experimentos también se han realizado a $200, 320, 370, 420, 500^\circ\text{C}$ con el fin de verificar las características generales de estas realizaciones.

EJEMPLOS

La presente invención se describe adicionalmente mediante ejemplos, que sólo pretenden ilustrar la presente invención y de ninguna manera limitan el alcance de la misma.

Ejemplo 1

Una operación típica del reactor y procedimiento tal como se describe en la presente invención es la siguiente:

Con 300 mg de catalizador basado en material mesoporoso de dióxido de cerio-dióxido de circonio como material de soporte correspondiente a una GHSV (velocidad espacial horaria de gas) de 20.000 , el reactor se suministra con una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno ($20\% \text{ vol. de } CO_2$) con un caudal total de 12.000 ml/h STP (temperatura y presión estándar) ($2.400 \text{ ml/h } CO_2 \text{ STP}$ y $9.600 \text{ ml/h } H_2 \text{ STP}$), a presión atmosférica y a una temperatura de 20°C .

Sin plasma, no se observa ningún cambio en la composición de los gases de salida. Cuando el plasma está conectado, la temperatura aumenta lentamente hasta 150°C y después de la estabilización se obtiene la producción de metano y agua líquida (después de la condensación) en la salida.

La composición habitual de productos en la salida es de: 550 ml/h CO₂ STP, 2.190 ml/h H₂ STP, 1.800 ml/h CH₄ STP y 2,9 ml/h de H₂O líquida, correspondiente a 3.600 ml/h de vapor de H₂O. La conversión total de CO₂ en este caso es del 77% y la selectividad hacia la formación de CH₄ es del 100%.

Cuando el plasma está desconectado y el reactor se mantiene a 150°C mediante calentamiento externo, la conversión de CO₂ es menor del 1% (dentro del error experimental).

Ejemplo 2

Otra operación del reactor catalítico con plasma y procedimiento tal como se describe en la presente invención es la siguiente:

Con 300 mg de catalizador basado en zeolita que contiene Ni y dióxido de cerio correspondiente a una GHSV (velocidad espacial horaria de gas) de 20.000 h⁻¹, el reactor se suministra con una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno (20% vol. de CO₂) con un caudal total de 12.000 ml/h STP (temperatura y presión estándar) (2.400 ml/h CO₂ STP y 9.600 ml/h H₂ STP), a presión atmosférica y a una temperatura de 20°C.

Sin plasma, no se observa ningún cambio en la composición de los gases de salida. Cuando el plasma está conectado, la temperatura aumenta lentamente hasta aproximadamente 120°C y después de la estabilización se obtiene la producción de metano y agua líquida (después de la condensación) en la salida.

La composición habitual de productos en la salida es de: 720 ml/h CO₂ STP, 2.460 ml/h H₂ STP, 1.500 ml/h CH₄ STP y 2,4 ml/h de H₂O líquida, correspondiente a 3.000 ml/h de vapor de H₂O. La conversión total de CO₂ en este caso es del 63% y la selectividad hacia la formación de CH₄ es del 94% (103 ml/h CO STP).

Cuando el plasma está desconectado y el reactor se mantiene a 120°C mediante calentamiento externo, la conversión de CO₂ es menor del 1% (dentro del error experimental).

- 5 En ambos ejemplos, durante los impulsos elementales debido a las descargas irregulares de alta frecuencia aplicadas se obtiene una activación de los sitios. Se aumenta la velocidad de desorción de H₂O que conduce a un aumento de la tasa de conversión global del CO₂ a baja temperatura (<150°C) y un aumento simultáneamente del tiempo de vida del catalizador. Además, el avance en la utilización de plasma DBD es un aumento de la tasa de conversión
- 10 de CO₂ a CH₄ en todos los casos, utilizando Ni soportado sobre dióxido de cerio o dióxido de cerio/dióxido de circonio mesoporosos o, alternativamente, catalizador basado en zeolita con Ni/Ce para un intervalo de temperaturas entre 320 y 420°C.

- Lo que es destacable en el procedimiento de la invención es que, en un intervalo de baja
- 15 temperatura, entre 140°C-150°C, la conversión salta del 1% (catalizador sin descarga) a más del 78% (catalizador + descarga de plasma), bajo condiciones adiabáticas (figura 2).

- Cuando el reactor funciona en condiciones adiabáticas, lo que significa que la temperatura inicial cuando se inicia el procedimiento es la temperatura ambiente, después de la descarga
- 20 se aumenta la temperatura aproximadamente 20°C. A medida que avanza la reacción y, debido a su exotermicidad, la temperatura aumenta adicionalmente y se estabiliza a alrededor de 140-150°C.

- Al final del experimento, el plasma se desconecta y el reactor se calienta, mediante una fuente
- 25 de calor externa, con el fin de mantener la temperatura en el mismo intervalo.

- En el intervalo de 220°C - 420°C, el reactor generalmente funciona en condiciones isotérmicas (el reactor se calienta mediante una fuente de calor externa) y se observa una mejor conversión de CO₂ para el caso de plasma + catalizador cuando se compara con catalizador
- 30 solo. Se logra una mayor conversión a "baja temperatura", alrededor de 220°C. Véase la figura 3.

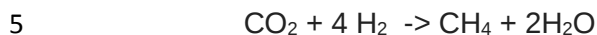
- La selectividad para la formación de CH₄ disminuye a alta temperatura debido al mecanismo competitivo que tiene lugar: CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O (reacción RWGS) en este intervalo de
- 35 temperaturas cuando se utiliza el soporte de dióxido de cerio-dióxido de circonio. Este efecto no se observa para dióxido de cerio puro. Una ventaja adicional del presente procedimiento

es que se evita la deposición de carbono sobre el catalizador que podría tener lugar durante la reducción de CH_4 a carbono.

- Las figuras 4 y 5 muestran en detalle los catalizadores utilizados en la presente invención. Las
- 5 figuras 4A y B señalan detalles sobre el tamaño mesoporoso de la pared porosa de dióxido de circonio-dióxido de cerio, así como de los poros. La figura 5 corresponde al consumo de hidrógeno señalando la existencia de sitios de la superficie con una energía de activación muy baja.
- 10 La figura 6 corresponde al consumo de hidrógeno de un catalizador basado en zeolita con Ni bajo condiciones H_2 -TPR, señalando que, después del pretratamiento reductor, la mayoría de las partículas de Ni se reducen y, por consiguiente, muestra una energía de activación muy baja.
- 15 Las figuras 7A y 7B muestran micrografías TEM de un catalizador de Ni/zeolita.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para llevar a cabo la siguiente reacción con un catalizador:



caracterizado porque:

- dicho catalizador se basa en la combinación de dióxido de cerio y níquel; y
- dicho catalizador está activado por un plasma DBD (descarga de barrera dieléctrica).

10

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador basado en la combinación de dióxido de cerio y níquel se obtiene de dióxido de cerio o dióxido de cerio-dióxido de circonio mesoporosos enriquecidos con níquel.

15

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador basado en la combinación de dióxido de cerio y níquel se obtiene de una zeolita impregnada con níquel y dióxido de cerio.

20

4. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho dióxido de cerio o dióxido de cerio-dióxido de circonio mesoporosos enriquecidos con níquel comprenden además óxidos de tierras raras.

25

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 4, caracterizado porque dicho dióxido de cerio o dióxido de cerio-dióxido de circonio mesoporosos enriquecidos con níquel tiene un contenido de níquel entre el 5 y 15% en peso.

30

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 ó 5, caracterizado porque dicho dióxido de cerio-dióxido de circonio mesoporoso enriquecido con níquel tiene un contenido de dióxido de circonio de hasta un 20% en peso.

35

7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha zeolita impregnada con níquel y dióxido de cerio comprende además un metal alcalino seleccionado entre Na, K, y Cs.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 7, caracterizado porque dicha

zeolita impregnada con níquel y dióxido de cerio tiene un contenido de níquel del 10 al 20% en peso y de cerio del 15 al 30% en peso.

5 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho catalizador es activado por un plasma DBD mediante el suministro de una potencia eléctrica de 3 W/g de catalizador al lecho de reacción.

10 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho procedimiento se realiza en condiciones adiabáticas hasta un estado estacionario continuando entonces con condiciones isotérmicas.

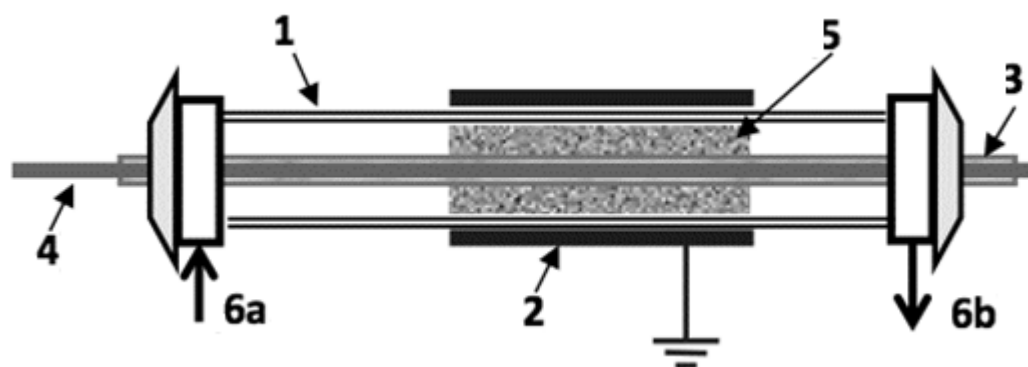


Figura 1

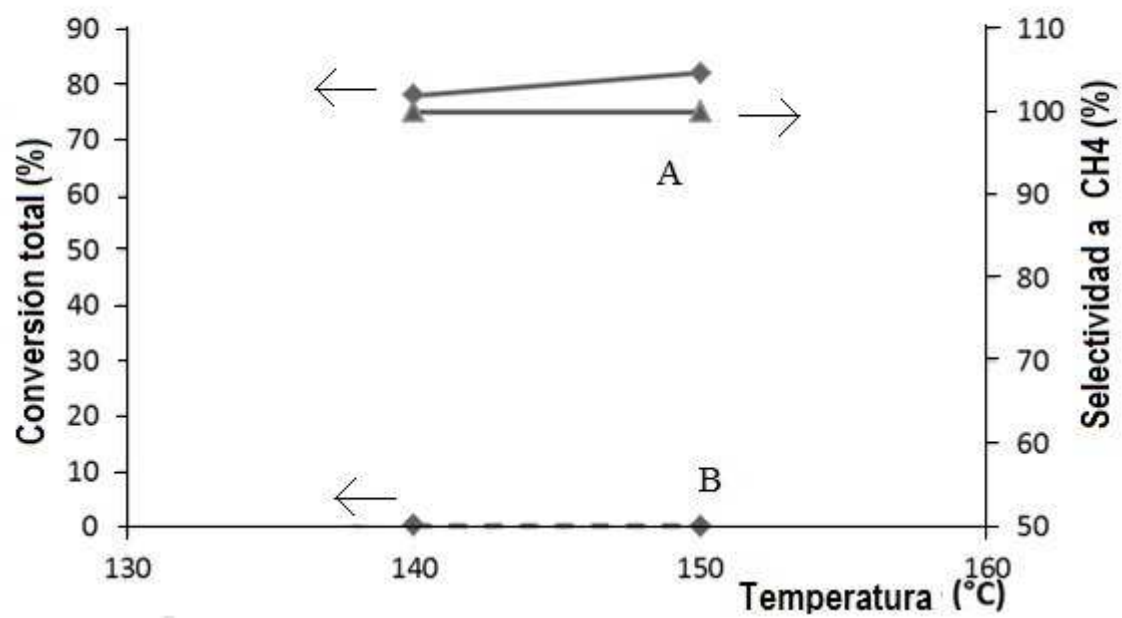


Figura 2

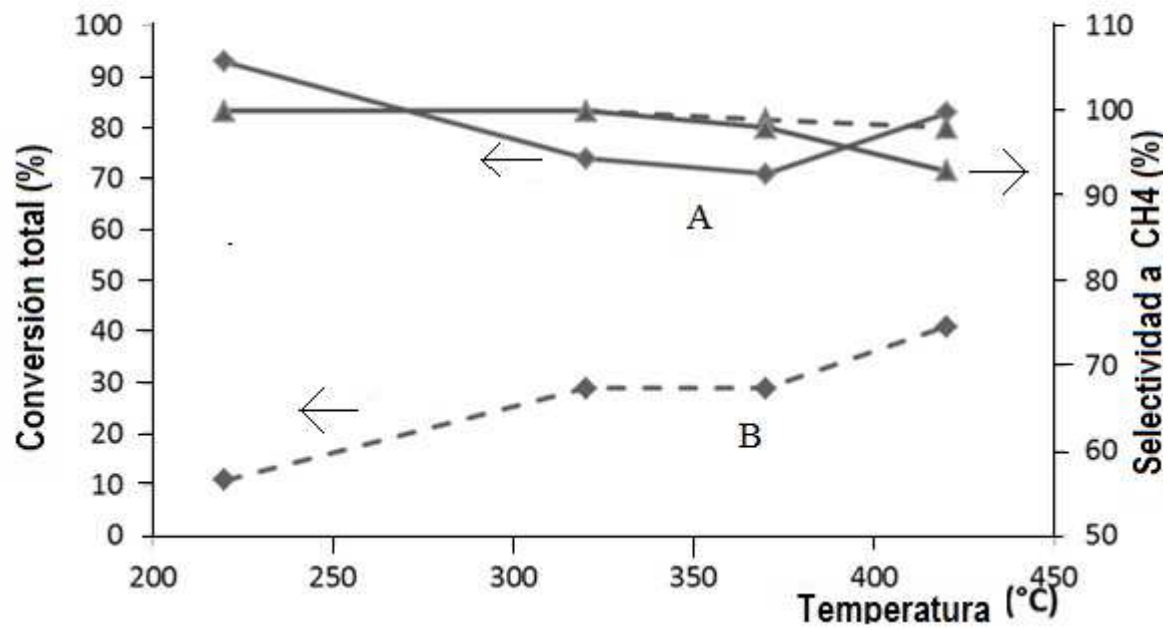


Figura 3

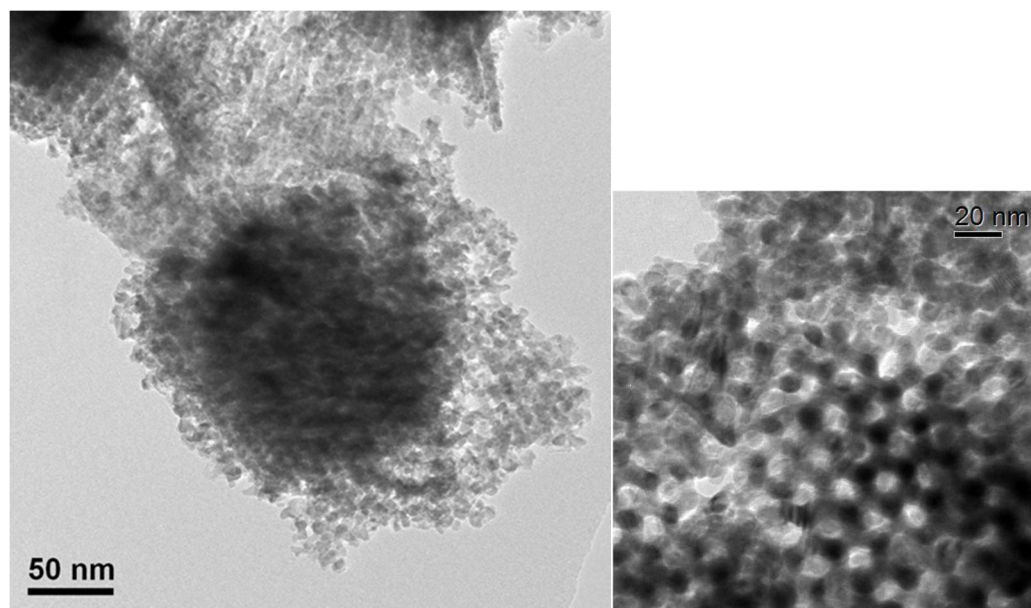


Figura 4A y B

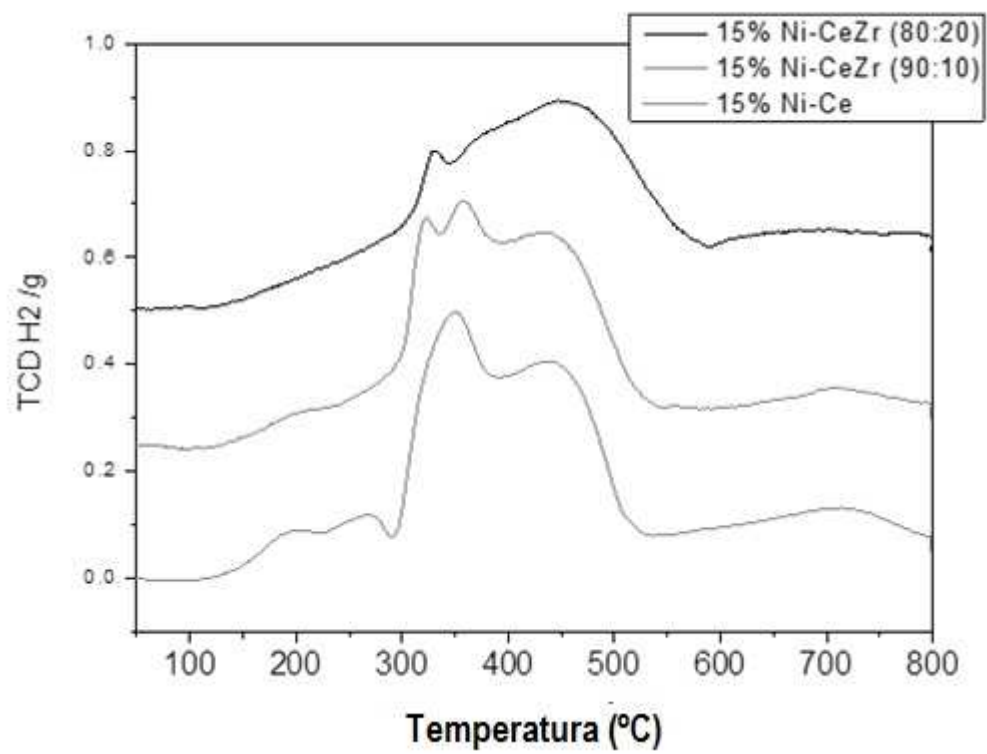


Figura 5

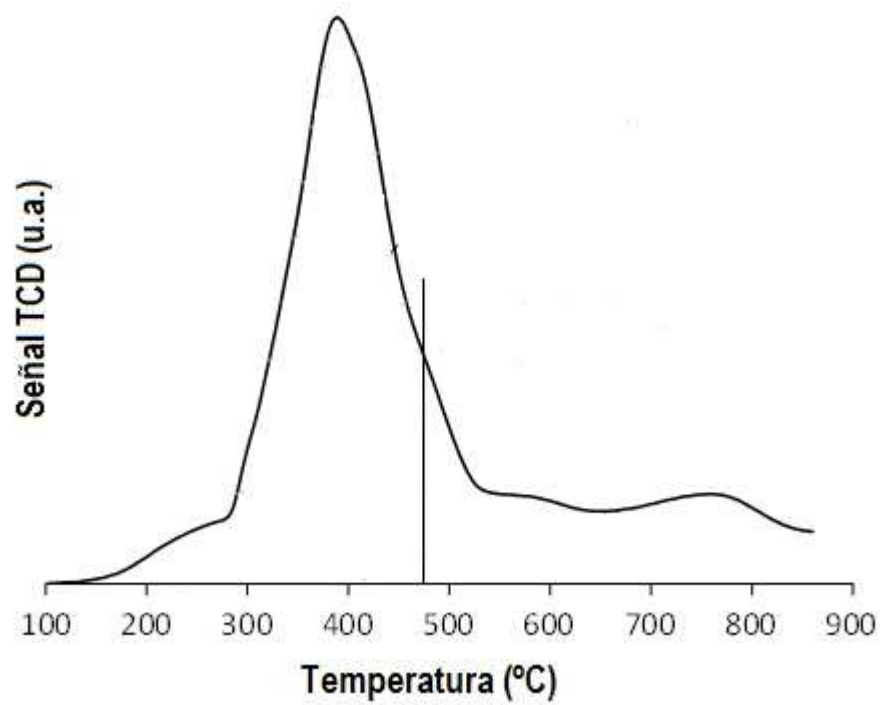


Figura 6

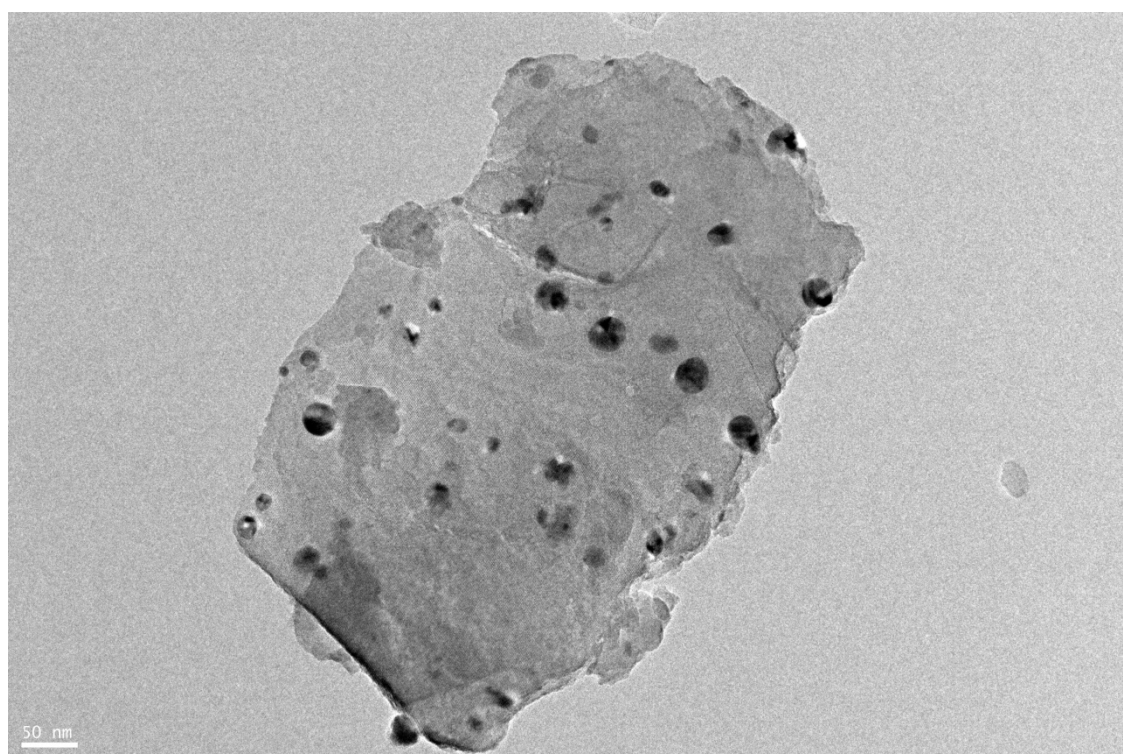
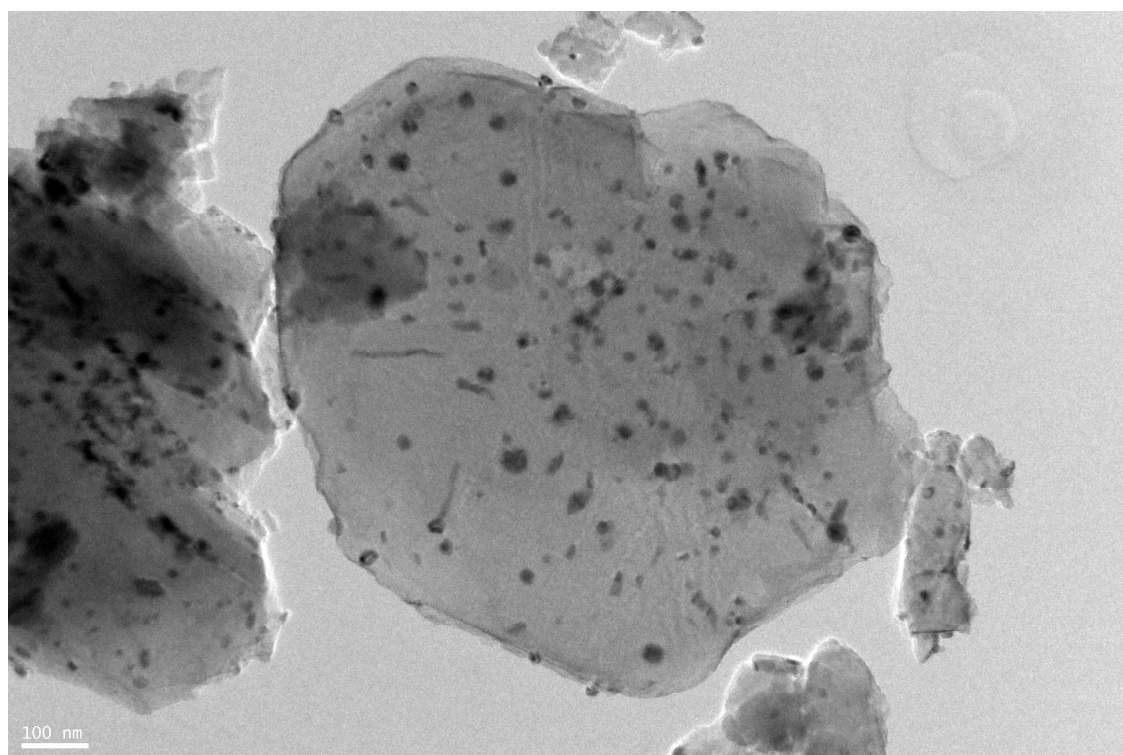


Figura 7A y 7B



- ②① N.º solicitud: 201530109
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.01.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 101880214B B (UNIV DALIAN TECH) 10.11.2010, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-10
A	JWA. et al. Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO2 over Ni-zeolite catalysts. Fuel Processing Technology 108, 2013, páginas 89-93; página 91, párrafo 1, figura 4.	1-10
A	PERKAS et al. Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO2 Doped with Rare Earth Oxides. Catal Lett, 2009, Vol. 130, páginas 455-462.	1-10
A	GB 2188251 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 30.09.1987, ejemplo 1.	1-10
A	US 7622088 B2 (VOECKS et al.) 24.11.2009, columna 6, línea 28 – columna 7, línea 29.	1-10
A	ODEDAIRO et al. Synthesis of Supported Nickel Nanoparticles via a Nonthermal Plasma Approach and Its Application in CO2 Reforming of Methane. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol.117, páginas 21288-21302.	1-10
A	KRAUS et al. CO2 reforming of methane by the combination of dielectric-barrier discharges and catalysis. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, Vol . 3, páginas 294-300.	1-10

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
22.04.2016

Examinador
A. Rúa Aguete

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C1/12 (2006.01)**C07C9/04** (2006.01)**B01J19/08** (2006.01)

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

C07C, B01J

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, TXTE, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.04.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	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	CN 101880214B B (UNIV DALIAN TECH)	10.11.2010
D02	JWA. et al. Fuel Processing Technology 108, 2013, páginas 89-93	2013
D03	PERKAS et al. Catal Lett, Vol. 130, páginas 455-462	2009

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 un procedimiento a baja temperatura para la reducción de dióxido de carbono a metano con un catalizador mezcla de dióxido de cerio y níquel y que es activado mediante plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD).

El documento D1 divulga un procedimiento para la reducción de óxidos de carbono a metano con un catalizador activado mediante plasma no térmico. El catalizador utilizado es metálico, en el que el níquel es una opción contenida en una lista de 15 metales posibles y que está modificado, citándose el óxido de cerio como una elección más en una lista de 12 adiciones posibles. (Ver resumen WPI/Thomson).

El documento D2 divulga un procedimiento para la reducción óxidos de carbono a metano con un catalizador de Ni/Al₂O₃ activado mediante plasma de descarga de barrera eléctrica DBD. (Ver resumen).

El documento D3 divulga un procedimiento para la reducción del dióxido de carbono a metano utilizando un catalizador a base de óxido de cerio y níquel activado con ultrasonidos. (Ver conclusiones)

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismo divulga un procedimiento híbrido plasma-catalítico para la metanización del CO₂ en el que se utilice un catalizador a base de dióxido de cerio y níquel activado mediante un plasma DBD, lo que permite trabajar a bajas temperaturas y presión atmosférica con una alta tasa de conversión y selectividad.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 10 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).