

19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: &') - - " , &

21 Número de solicitud: 201531149

51 Int. Cl.:

C25B 3/04 (2006.01)
C25B 9/10 (2006.01)
H01M 8/0668 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

' %\$+"8\$%#

43 Fecha de publicación de la solicitud:

\$%\$&"8\$%#

Fecha de concesión:

\$' "%/8\$%#

45 Fecha de publicación de la concesión:

% "%/8\$%#

73 Titular/es:

'5 6 9 B ; C 5 ' F 9 G 9 5 F 7 < Z G ' @ ' f / \$ \$ ' \$ i L
7 # 9 b Y f [j U G c ' U f Z % 7 U a d i g ' D U a U g 5 ' H U g
(% \$ % ' G 9 J = @ @ ' f G Y j j ' U L ' 9 G

72 Inventor/es:

G 9 F F 5 B C ' F I A Z > i U b ' 7 U f ' c g /
8 9 ' @ 7 5 G ' 7 C B G I 9 ; F 5 Z 5 b t c b j c /
; I H 9 F F 9 N ; I 9 F F 5 Z B i f j U m
J 5 @ 9 F 8 9 Z > c g Y @ j g

74 Agente/Representante:

7 5 F D - B H 9 F C ' @ D 9 N Z A U f j c

54 Título: D f c W X j a j Y b t c ' X Y ' c V H y b V j O b ' X Y ' a Y H b c ' ' U d U f j f ' X Y 7 C a m i g j h Y a U Y Y W f c e i j a j W t ' d U f U f Y U j n U f ' c

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de metanol a partir de CO2 y sistema electroquímico para realizarlo. La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de metanol a partir de la reducción electroquímica en fase gas del CO2 y al sistema electroquímico para realizar dicho procedimiento.

9 G & ') - - " , & 6 %

DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de metanol a partir de CO₂ y sistema electroquímico para realizarlo

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de metanol a partir de la reducción electroquímica en fase gas de dióxido de carbono (CO₂) y al sistema electroquímico para realizar dicho procedimiento.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

El metanol es un producto de relevancia en la industria química y en la industria energética. El metanol es comúnmente utilizado como disolvente y materia prima para la producción de productos químicos, tales como formaldehído, ácido acético, metacrilato de metilo, tereftalato de dimetilo, y metilaminas y clorometanos. Este producto también es utilizado en la producción de aditivos de combustible, como por ejemplo ésteres metílicos de ácidos grasos. Además puede ser de utilidad en la producción de polímeros. El metanol también tiene relevancia por su uso en celdas de combustible y es una excelente alternativa para combustibles de motores de combustión.

20

La reducción electroquímica del CO₂ se conoce como una forma eficiente de convertir CO₂ en productos que pueden ser utilizados como combustibles y entre otros en la producción de metanol. Es especialmente conocida la reducción en fase líquida para obtener hidrocarburos; sin embargo la eficiencia de obtención de metanol entre todos los hidrocarburos posibles es baja y además es difícil separar el metanol del resto de los productos obtenidos.

25

Otro proceso de reducción electroquímica en medio líquido se describe en US2013146470. Este documento describe un reactor de membrana que comprende una celda combustible y una membrana separadora que define la celda catódica y la celda anódica. El cátodo es una capa conductiva porosa recubierta de partículas catalíticas que reducen el CO₂. La celda catódica se alimenta con un electrolito y CO₂ y la celda anódica se alimenta con un electrolito anódico. En este reactor el CO₂ se reduce para obtener H₂ y O₂. Este H₂ y O₂ alimenta la celda de combustible para generar electricidad. El proceso descrito en este documento por tanto se refiere a la producción de H₂ y no de metanol.

35

Los procesos de reducción electroquímica en fase gas son también conocidos. Así Genovese C. et al ("*A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels*", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 32, 2013) desarrollaron un reactor consistente en un ánodo formado por una película de TiO₂, donde el oxígeno, los protones y los electrones se producen por ruptura de la molécula de agua; un cátodo compuesto de nanopartículas de metal soportadas en un sustrato de carbono con una configuración similar a una membrana de difusión de gas, en el cual el CO₂ se reduce utilizando los protones y electrones que proceden del ánodo y pasan a través de la membrana selectiva de protones. Con el procedimiento descrito en este documento se pretende obtener moléculas de un tamaño al menos de dos carbonos, y no de metanol. De hecho el documento señala que para obtener metanol a partir de CO₂ es más adecuado un método en fase líquida a baja temperatura y que la reducción en fase gas es adecuada para obtener productos de cadenas más largas.

El documento titulado, "*A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low carbon fuels*"; Jinli Qiao, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 631, señala la posibilidad de utilizar electrodos de Cu para la reducción del CO₂ a metanol, pero en ningún caso describe el uso de un catalizador de Cu puro en un procedimiento en fase gas.

Por lo tanto, es de gran interés el desarrollo de un procedimiento para la obtención de metanol con una alta eficiencia a partir de CO₂ en fase gas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de metanol con una alta eficiencia mediante la reducción electroquímica de CO₂ en fase gas.

El procedimiento de la presente invención se refiere a una reducción electroquímica en fase gas de CO₂ a metanol en un reactor de membrana de intercambio protónico (MIP) consistente en un conjunto membrana-electrodos o MEA (del inglés, *membrane electrode assembly*) formada por un ánodo, una membrana y un cátodo.

En el reactor se introduce agua por el lado del ánodo. La electrolisis del agua en el ánodo genera protones los cuales se difunden a través de la membrana a la zona del cátodo que opera en contacto con un flujo de gas de CO₂, que se reduce con los protones.

El procedimiento de obtención de metanol desarrollado presenta una velocidad de producción de metanol y una selectividad muy alta, gracias al tipo de cátodo utilizado. Además, al ser un procedimiento en fase gas, se eliminan los problemas de solubilidad de CO₂ en líquidos y no es necesaria la separación de los productos en el electrolito sólido. Otra ventaja asociada a la alta selectividad de la reacción hacia la obtención de metanol, es la mejora de la de separación y purificación de este compuesto en el proceso. De esta forma, la selectividad alta para la producción del metanol permite que la corriente gaseosa a la salida del cátodo esté fundamentalmente compuesta por una mezcla de CO₂ que no ha reaccionado y metanol. Por lo tanto, al no haber una proporción alta de productos secundarios como acetaldehído o ácido acético entre otros, se facilita la separación y posterior purificación del metanol.

El cátodo utilizado en el procedimiento de la presente invención es un cátodo de cobre (Cu) puro. Preferentemente, el cátodo ha sido obtenido mediante pulverización catódica. Dicho cátodo es una película fina de Cu continua y homogénea.

Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de metanol en fase gas por reducción electroquímica de CO₂ en un reactor de membrana de intercambio protónico (MIP) que presenta un conjunto membrana-electrodos, dicho conjunto comprende un ánodo, una membrana de intercambio protónico y un cátodo, donde el cátodo es un cátodo de cobre puro.

En la presente invención el término cátodo de cobre puro se refiere a un cátodo con un porcentaje de cobre comprendido entre el 99% y el 99,999%.

En el contexto de la presente invención, el hecho de operar en fase gas quiere decir que todos los reactivos y productos de la cámara catódica están en fase gas, no existiendo ningún solvente líquido. No hay solventes en la parte del cátodo y, por tanto, no es necesario recoger los productos formados en la fase líquida.

En la cámara anódica se alimenta vapor de agua mediante una corriente gaseosa diluida en nitrógeno.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un sistema para llevar a cabo el procedimiento de la invención que comprende:

a) un cátodo de Cu puro;

- b) un sistema de alimentación configurado para hacer llegar el CO₂ al cátodo;
- c) un sistema de salida configurado para el paso del metanol obtenido por la reducción del CO₂ en el cátodo;
- d) un ánodo;
- 5 e) una membrana de intercambio protónico que separa el cátodo y el ánodo;
- f) una entrada de agua para hacer llegar el H₂O al ánodo;
- g) un conducto de ventilación para el gas formado en el ánodo por la oxidación del agua a oxígeno gas.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURAS

La FIG. 1 muestra la velocidad de producción de metanol en a) en el procedimiento de la invención (b) en un procedimiento donde el cátodo es de Cu soportado en grafito y (c) en un procedimiento donde el cátodo es de Cu soportado en carbón activo y (d) en un procedimiento donde el cátodo es de Cu soportado en nanofibras de C.

La FIG. 2 muestra la selectividad hacia el metanol de los mismos procedimientos referenciados como (a), (b), (c), y (d) en la FIG. 1.

20 La FIG. 3A muestra el rendimiento del cátodo de Cu obtenido por pulverización catódica de la presente invención y la FIG. 3B muestra el rendimiento el cátodo de Cu-C, ambos según el Ejemplo 2 de la presente invención. El color negro corresponde al metanol, el blanco al acetaldehído y el gris al metano obtenido. La columna 1 corresponde a una corriente de -10 mA, la columna 2 a una corriente de -20mA y la columna 3 a una corriente de -30 mA. El rendimiento se expresa en $\mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$.

La FIG. 4A muestra una imagen por microscopía electrónica de barrido del cátodo de Cu puro y la FIG. 4B del cátodo soportado en carbono.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha definido en la descripción de la invención, un aspecto de la invención es un procedimiento de obtención de metanol en fase gas por reducción electroquímica de CO₂ en

35

un reactor de membrana de intercambio protónico (MIP). Dicho reactor de membrana presenta un conjunto de membrana-electrodos que comprende un ánodo, una membrana de intercambio protónico y un cátodo, donde el cátodo es de cobre puro.

5 Particularmente el cátodo presenta un porcentaje de Cu del 99,999%.

De manera preferente dicho cátodo de cobre es obtenido por impregnación con tinta que contiene el precursor metálico, por deposición por arco catódico o por pulverización catódica. De forma particular, el cátodo es obtenido mediante la técnica de pulverización
10 catódica.

De manera preferente la intensidad de la corriente en el procedimiento de obtención de metanol está comprendida entre -10mA y -30mA.

15 En una materialización preferente la reducción electroquímica de CO₂ a metanol se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70°C y 110°C y presión atmosférica. Más preferentemente el rango de temperatura está comprendido entre 85°C y 95°C.

El segundo aspecto de la presente invención es el sistema para llevar a cabo el método de
20 reducción de CO₂ a metanol.

Particularmente en el segundo aspecto de la invención el cátodo presenta un porcentaje de Cu del 99,999%.

25 De manera preferente en el segundo aspecto de la presente invención dicho cátodo de cobre es obtenido por impregnación con tinta conteniendo el precursor metálico, por deposición por arco catódico o por pulverización catódica. De forma particular, el cátodo es obtenido mediante la técnica de pulverización catódica.

30 La membrana de intercambio protónico en cualquiera de los aspectos de la invención se selecciona entre una membrana de polímero de ácido perfluorosulfónico o una membrana de PBI (polibencilimidazol) dopado con H₃PO₄. Más preferentemente la membrana utilizada es una membrana de PBI. Particularmente la membrana es de polímero de ácido perfluorosulfónico.

35

El ánodo en los dos aspectos de la invención se puede seleccionar entre IrO₂ y Pt soportado en C. En los dos aspectos de la invención particularmente el ánodo es de IrO₂.

EJEMPLOS

5

Los siguientes ejemplos se dan a modo ilustrativo, y no pretenden de ninguna manera limitar la presente invención.

Ejemplo 1. Ejemplo comparativo de procedimientos llevado a cabo con diferentes cátodos

10

En el presente ejemplo se compara el comportamiento de diferentes cátodos:

(a) Cátodo: cátodo de Cu obtenido mediante pulverización catódica;

(b) Cátodo: Cu-C soportado en grafito;

(c) Cátodo: Cu soportado en carbón activo;

15 (d) Cátodo: Cu soportado en nanofibras de carbono.

En todos los casos, el ánodo utilizado es de IrO₂ soportado en carbono, la membrana es de polímero de ácido perfluorosulfónico como la membrana Sterion®, la temperatura 90°C, a una corriente de -20 mA y con los siguientes flujos, $F_{\text{CO}_2, \text{cátodo}} = 0,5 \text{ NmLmin}^{-1}$ y $F_{\text{H}_2\text{O}, \text{ánodo}} = 6 \text{ Nm.min}^{-1}$.

20

En el reactor, el agua fue introducida por el lado del ánodo mediante un flujo de nitrógeno gas (N₂) a través de un saturador con objeto de desarrollar un equilibrio líquido/vapor. El contenido de agua en la mezcla de la reacción se controló mediante la presión de vapor de agua a la temperatura del saturador (65°C). Todas las líneas por debajo del saturador se calentaron a 100°C para prevenir la condensación. La electrolisis del agua se produjo con el ánodo de IrO₂ para producir protones, los cuales difunden a través de la membrana de Sterion®. Además el agua alimentada también se utiliza para hidratar la membrana de Sterion® y mantener sus propiedades de conductividad de protones. El lado catódico opera en contacto con un flujo de gas de CO₂.

25

30

Los cátodos de Cu puro y de Cu-C soportado en grafito se obtuvieron mediante pulverización catódica.

En la FIG. 1 donde se presentan los resultados de este primer ejemplo se muestra que la velocidad de producción de metanol es mayor con el cátodo de Cu puro obtenido mediante pulverización catódica, y en la FIG. 2 se muestra la mayor selectividad para el metanol del mismo. Los resultados representados en la Figura 1 y 2 son los siguientes.

5

Tabla 1

	S metanol%	r metanol (micromoles h ⁻¹ mg ⁻¹ Cu)
Cátodo de Cu puro/Sterion / IrO ₂	92,76	0,06929
Cátodo de Cu-C soportado en grafito /Sterion / IrO ₂	61,28621	0,01809
Cátodo de Cu soportado en carbón activo /Sterion / IrO ₂	28,67833	0,05166
Cátodo de Cu soportado en nanofibras de carbono /Sterion / IrO ₂	2,87787	7,14E-04

Ejemplo 2. Obtención del cátodo utilizado en el procedimiento de la invención y comparación con un cátodo de Cu sobre C obtenidos ambos mediante pulverización catódica

10

El cátodo de Cu puro y el cátodo de Cu soportado en carbono fueron depositadas por pulverización catódica en un sustrato de papel carbón (del inglés, *fuel cell earth*) a una velocidad de 0,81 nm/s hasta un espesor total de 500 nm y 1014 nm para los cátodos de cobre y de cobre-carbono, respectivamente.

15

La FIG. 4A muestra una imagen por microscopía electrónica de barrido del cátodo de Cu puro y la FIG.4B del cátodo soportado en carbono. Se comprobó que el tamaño del cristal para el caso del cátodo de Cu puro es de 16nm y el de Cu soportado en carbono de 8nm.

20

La deposición se realizó a una potencia constante de 50 W (catalizador de Cu) o 100 W (catalizador de Cu-C) en una cámara de vacío con una presión base de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar y con una presión de trabajo de $3 \cdot 10^{-3}$ mbar de Ar de pureza 99,999%.

En el caso del cátodo Cu-C la composición adecuada se logra mediante la co-pulverización catódica de ambos elementos para formar grafito puro con pequeños trozos de cobre pegados a él.

- 5 La composición del cátodo de Cu-C se midió en un microscopio electrónico de barrido equipado con un detector EDX (del inglés energy-dispersive X-ray spectroscopy). Diferentes mediciones a lo largo de un área grande resultaron en una composición media de 70% de Cu, 30% C, con un error del 1%.
- 10 Se obtuvo una carga de metal de $0,45 \text{ mg cm}^{-2}$ para el cátodo de Cu y $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ para el cátodo de Cu-C.

La FIG. 3 compara el rendimiento de ambos cátodos Cu y Cu-C con un ánodo de IrO_2 normalizados por mg de Cu (2,36 y 2,85 mg, respectivamente) en la reducción electrocatalítica en fase gas del CO_2 a metanol.

15

Los resultados que se muestran en la FIG. 3 son los siguientes.

Tabla 2. Rendimiento para el cátodo de Cu puro

20

I / mA	$\text{CH}_4 / \mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$	Acetaldehído/ $\mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$	Metanol / $\mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$
-10	0,003559092	0,003612642	0,049972354
-20	0,005433602	0,004160875	0,08350745
-30	0,007100155	0,007411475	0,099576319

Tabla 3. Rendimiento para el cátodo de Cu soportado en C

I / mA	$\text{CH}_4 / \mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$	Acetaldehído/ $\mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$	Metanol / $\mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{Cu}$
-10	0,001168275	0,011487435	0,003472596
-20	0,002383188	0,016110769	0,00519537
-30	0,002970824	0,01841832	0,006349881

Los experimentos se realizaron a una temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y se aplicaron diferentes corrientes ($I = -10, -20$ y -30mA). El aumento de la corriente aplicada condujo a un aumento

25

en el consumo de CO₂ debido al aumento en la conductividad de protones de la membrana. Además, cuanto mayor es la corriente aplicada mayor es la velocidad de producción de los distintos compuestos.

5 En general, el cátodo de Cu puro mostró una mayor selectividad hacia metanol en comparación al cátodo de Cu-C. Aparte de hidrógeno, el producto principal de reacción fue metanol para la pareja cátodo/ánodo Cu / IrO₂, con cantidades menores de otros compuestos tales como acetaldehído y metano, pero en una cantidad de un orden de magnitud inferior.

10

Aunque el tipo de productos era el mismo para los dos cátodos, la distribución de los mismos es diferente.

15 En el caso de cátodo de Cu-C el acetaldehído fue el principal producto para todas las corrientes aplicadas.

En la Tabla 4 se describe la selectividad (S) y eficiencia de Faraday (Λ) para conversión electrocatalítica del CO₂ a metanol en la pareja cátodo/ánodo Cu /IrO₂ y Cu-C /IrO₂.

20 Tabla 4. Selectividad (S) y eficiencia de Faraday (Λ) para las parejas cátodo/ánodo Cu /IrO₂ y Cu-C / IrO₂.

Electrodos	I/mA	S _{CH₃OH} (%)	Λ CH ₃ OH (%)
Cu/IrO ₂	-10	82,25	0,452
	-20	85,85	0,378
	-30	81,95	0,300
Cu-C/IrO ₂	-10	12,57	0,035
	-20	13,05	0,026
	-30	13,75	0,021

25 Como se ve la selectividad para la formación del metanol es mucho mayor en el caso del catalizador de Cu puro que en el de Cu-C.

Eficiencia de Faraday se calculó a través de la ley de Faraday $F = (r - r_0) / (I / nF)$; donde r es la tasa de producción de metanol bajo la corriente aplicada, r₀ es la tasa de producción en

modo de circuito abierto (en este caso la tasa de producción de metanol era cero), I es la corriente aplicada, n es la carga de las especies iónicas y F es de la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- 5 Como se ve en la Tabla 5, un aumento de la temperatura conduce a mejorar la selectividad hacia metanol para ambos electrodos.

Tabla 5. Selectividad del metanol, acetaldehído y metano en la conversión el CO_2 en sistemas Cu/Sterion/ IrO_2 y Cu-C/Sterion/ IrO_2 a diferentes temperaturas ($T=70^\circ\text{C}$, $T=90^\circ\text{C}$)

- 10 Condiciones $I=-20 \text{ mA}$, $F_{\text{CO}_2, \text{cátodo}}=0.5 \text{ NmL min}^{-1}$, $F_{\text{CO}_2, \text{ánodo}}=6 \text{ NmL min}^{-1}$

Electrodo	T ($^\circ\text{C}$)	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (%)	$S_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ (%)	S_{CH_4} (%)
Cu/sterion/ IrO_2	70	81,95	12,21	5,84
	90	92,76	1,91	5,33
Cu-C/sterion/ IrO_2	70	13,75	79,80	6,43
	90	14,05	60,17	25,78

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de metanol en fase gas por reducción electroquímica de CO₂ en un reactor de membrana de intercambio protónico (MIP), que presenta un conjunto de membrana-electrodos, dicho conjunto comprende un ánodo, una membrana de intercambio protónico y un cátodo, caracterizado porque el cátodo es un cátodo de cobre puro.
- 5
2. Procedimiento según reivindicación 1 donde el cátodo es obtenido mediante la técnica de pulverización catódica.
- 10
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1-2 donde la reducción electroquímica de CO₂ se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70°C y 110°C y presión atmosférica.
4. Procedimiento según la reivindicación 3 donde reducción electroquímica de CO₂ se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 85°C y 95°C.
- 15
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4 donde el ánodo es de IrO₂.
6. Procedimiento según reivindicaciones 1-5 donde la membrana de intercambio protónico es una membrana de polímero de ácido perfluorosulfónico.
- 20
7. Un sistema electroquímico para realizar el procedimiento de las reivindicaciones 1-6 que comprende:
- a) un cátodo de Cu puro;
- 25 b) un sistema de alimentación configurado para hacer llegar el CO₂ al cátodo;
- c) un sistema de salida configurado para el paso de metanol obtenido por la reducción del CO₂ en el cátodo;
- d) un ánodo;
- e) una membrana de intercambio protónico que separa el cátodo y el ánodo;
- 30 f) una entrada de agua para hacer llegar el H₂O al ánodo;
- g) un conducto de ventilación para el gas formado en el ánodo por la oxidación del agua a oxígeno gas.
8. El sistema según la reivindicación 6 donde el cátodo de Cu puro es obtenido por pulverización catódica.
- 35

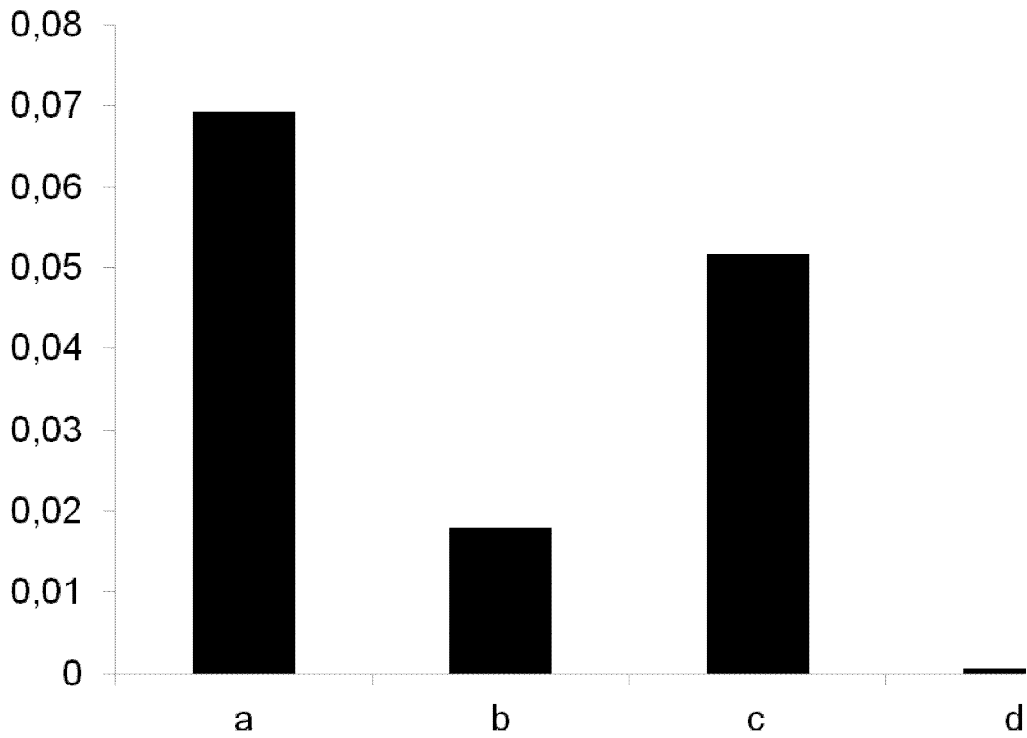
9. El sistema según reivindicación 8 donde el ánodo es IrO_2 .

10. El sistema según las reivindicaciones 7-9 donde la membrana de intercambio protónico es una membrana de polímero de ácido perfluorosulfónico.

5

FIG. 1

r metanol micromoles h-1 mg-1 Cu



S metanol %

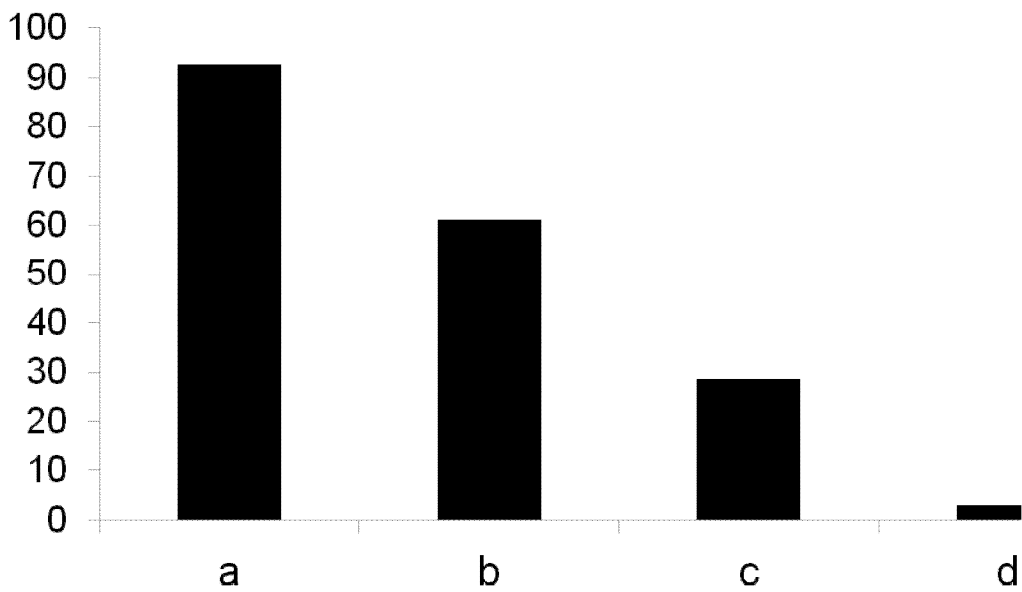


FIG. 2

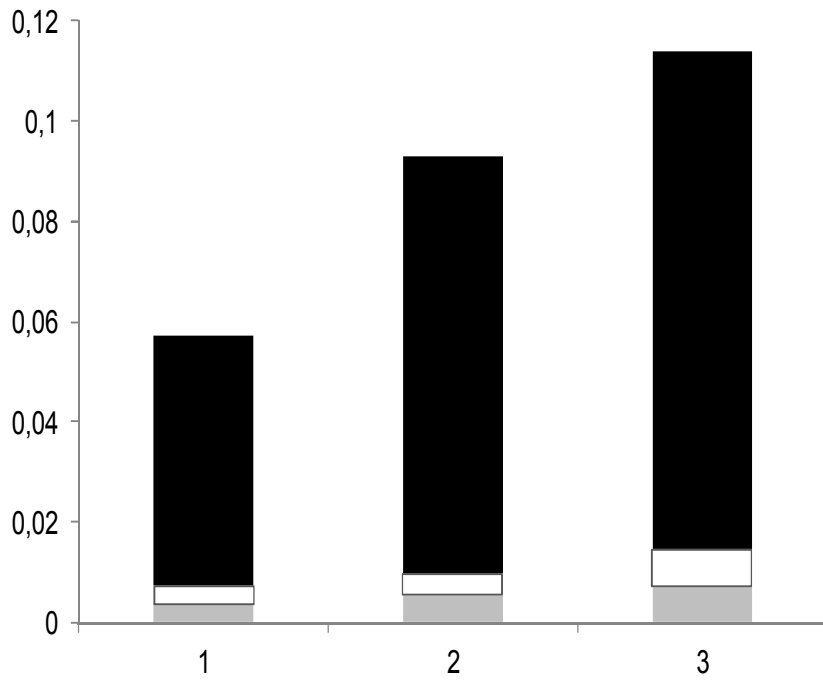


FIG. 3A

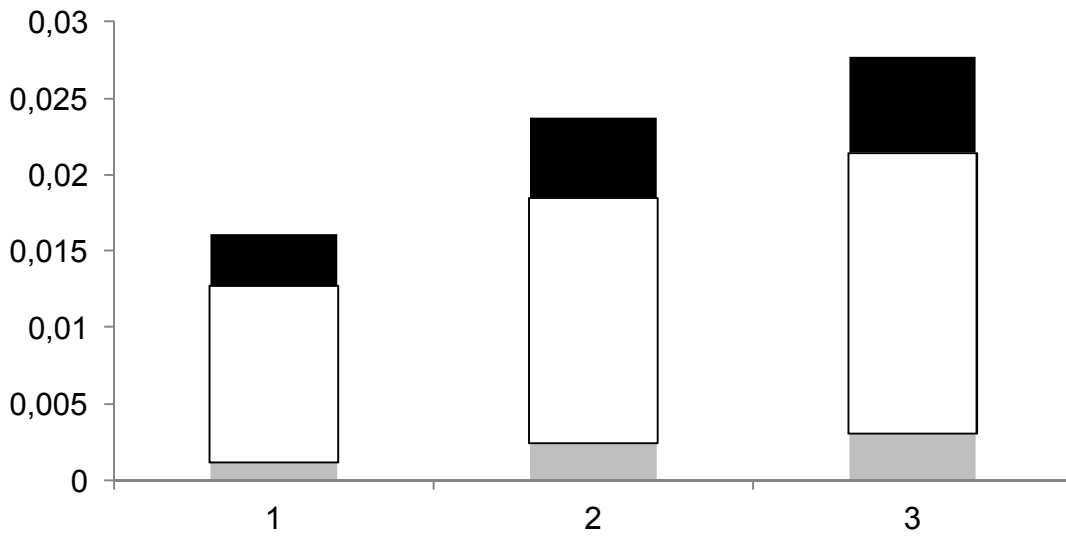


FIG. 3B

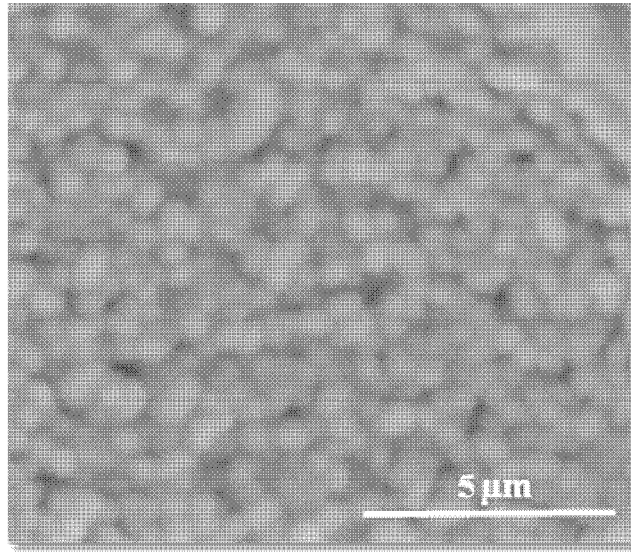


FIG. 4A

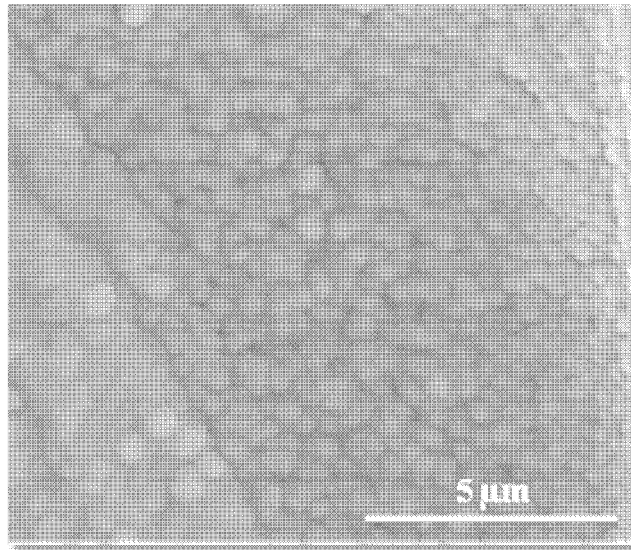


FIG. 4B



- ②¹ N.º solicitud: 201531149
②² Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.2015
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2012171583 A1 (BOCARSLY ANDREW B et al.) 05/07/2012, Párrafos [0007],[0022-0027], figura 1.	1-10
A	AMPELLI C et al. A novel photo-electrochemical approach for the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. Chemical Engineering Transactions, 2011, Vol. 25, páginas: 683 - 688. 1. Introduction, 3.1 Electrocatalytic reduction of CO ₂ back to liquid fuels, 4. Conclusions.	1-10
A	Genovese C et al. Electrocatalytic Reduction of CO ^o for the production of fuels: a comparison between liquid and gas phase conditions. Chemical Engineering Transactions, 31/05/2015, Vol. 43, páginas 2281-2286. 1. Introduction, 2.Experimental.	1-10
A	WO 2008017838 A1 (ITM POWER RESEARCH LTD et al.) 14/02/2008, Página 2, líneas 12-23, página 3, línea 22 – página 4, línea 8; Ejemplo; figura 1.	1-10
A	GATTRELL M et al. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO ₂ to hydrocarbons at copper. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 15/08/2006, Vol. 594, N° 1, páginas 1-19. 1. Introduction, 2.6 Other factors-the electrode and electrolyte.	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 n°:

Fecha de realización del informe
01.12.2016

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C25B3/04 (2006.01)

C25B9/10 (2006.01)

H01M8/0668 (2016.01)

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

C25B, 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, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX, HCAPLUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.12.2016

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	US 2012171583 A1 (BOCARSLY ANDREW B et al.)	05.07.2012
D02	AMPELLI C et al. A novel photo-electrochemical approach for the chemical recycling of carbon dioxide to fuels.	01/2011
D03	Genovese C et al. Electrocatalytic Reduction of CO" for the production of fuels: a comparison between liquid and gas phase conditions.	31.05.2015
D04	WO 2008017838 A1 (ITM POWER RESEARCH LTD et al.)	14.02.2008
D05	GATTRELL M et al. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO2 to hydrocarbons at copper.	15.08.2006

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

La solicitud se refiere a un procedimiento para la obtención de metanol en fase gas por reducción electroquímica de dióxido de carbono, así como al sistema para llevarlo a cabo.

El documento D01 divulga un procedimiento electroquímico en fase gas para la reducción de dióxido de carbono y obtención de compuestos orgánicos como metanol y propanol con las siguientes etapas: a. Introducción de un combustible (hidrógeno húmedo) en fase gas al compartimento anódico, b. introducción de dióxido de carbono en fase gas al compartimento catódico c. reducción del dióxido de carbono. El reactor (102) consta de un cátodo (112) metálico con un recubrimiento polimérico -ej. Poli (4-vinilpiridina)-, un ánodo (110) y una membrana de intercambio protónico (114) (Ver párrafos [0007],[0022-0027], figura 1). La diferencia principal entre el procedimiento y sistema descritos en D01 y los recogidos en la solicitud, radica en la utilización de cobre puro en el cátodo.

El documento D02 recoge un procedimiento fotoelectroquímico en fase gas para la reducción de dióxido de carbono y producción de hidrocarburos llevado a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente, en el que se utiliza un reactor electroquímico con un fotoánodo consistente en una fina película de dióxido de titanio soportada sobre una lámina porosa de titanio, y un cátodo formado por platino (o hierro) sobre nanotubos de carbono soportados sobre tela de carbono; entre los electrodos se dispone una membrana protónica de Nafion. A diferencia del procedimiento y el sistema electroquímico propuestos en la solicitud, el cátodo utilizado no es de cobre puro (Ver 1.Introduction, 3.1 Electrocatalytic reduction of CO2 back to liquid fuels, 4. Conclusions).

El documento D03 recoge una comparativa de procedimientos en fase gas y en fase líquida para la producción de combustibles por reducción electrocatalítica de dióxido de carbono. Los cátodos utilizados en los experimentos en fase gas se basan en nanopartículas de cobre o hierro sobre carbono, no siendo el cátodo de cobre puro tal y como se recoge en la solicitud (Ver 1.Introduction, 2.Experimental).

El documento D04 recoge un procedimiento y una instalación para la reducción electroquímica de dióxido de carbono y producción de metanol, donde el reactor consiste en un conjunto de membrana-electrodos, que consta de un ánodo de platino sobre carbono, una membrana de intercambio protónico y un cátodo formado por una mezcla de óxidos de cobre, cinc y aluminio sobre carbono, de forma que se alimenta agua al compartimento anódico y dióxido de carbono al compartimento catódico. A diferencia del procedimiento objeto de la solicitud, el descrito en D04 se lleva a cabo en fase líquida, con un electrolito catódico consistente en una solución de hidróxido de potasio, no siendo tampoco el cátodo de cobre puro (Ver página 2, líneas 12-23, página 3, línea 22 - página 4, línea 8; Ejemplo; figura 1).

El documento D05 recoge diferentes procedimientos en fase acuosa para llevar a cabo la reducción electroquímica de dióxido de carbono a distintos hidrocarburos utilizando cobre puro como electrodo (Ver 1.Introduction, 2.6 Other factors-the electrode and electrolyte). Al igual que en el caso anterior, los procedimientos divulgados en D05 se diferencian del procedimiento recogido en la solicitud en que se llevan a cabo en fase líquida en lugar de en fase gas.

Una vez analizados los documentos D01-D05 se considera que, pese a existir en ellos características técnicas comunes con el procedimiento y sistema electroquímicos objeto de las reivindicaciones 1 y 7 de la solicitud, no parece existir indicación en dichos documentos que hubiera podido conducir al experto en la materia a combinarlos para llegar a un procedimiento en fase gas para la obtención de metanol por reducción electroquímica de dióxido de carbono donde el cátodo utilizado sea de cobre puro, así como tampoco al sistema para llevarlo a cabo, que son objeto de las reivindicaciones 1 y 7 de la solicitud.

En conclusión, se considera que las reivindicaciones independientes 1 y 7, así como sus reivindicaciones dependientes, son nuevas y tienen actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes 11/1986.