

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 498**

21 Número de solicitud: 201831155

51 Int. Cl.:

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

C07C 1/12 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.11.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.05.2020

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo;
JURCA, Ciprian-bogdan;
PARVULESCU, Vasile y
PRIMO ARNAU, Ana María**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO
EN NANOPARTÍCULAS DE HIERRO, COBALTO O SUS ALEACIONES, CATALIZADOR
PREPARADO Y USO**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de un catalizador basado en nanopartículas de hierro, cobalto o sus aleaciones, catalizador preparado y uso.

La presente invención describe un procedimiento de preparación de un catalizador compuesto de una aleación de metales Fe y Co en varias proporciones en forma de nanopartículas embebidas en una matriz carbonosa. También es objeto de la invención el catalizador preparado que de forma sorprendente cataliza la hidrogenación de dióxido de carbono de forma selectiva a isobutano.

ES 2 763 498 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un catalizador basado en nanopartículas de hierro, cobalto o sus aleaciones, catalizador preparado y uso

5

Objeto de la invención

La presente invención describe un procedimiento de preparación de un catalizador compuesto de una aleación de metales Fe y Co en varias proporciones en forma de nanopartículas embebidas en una matriz carbonosa. También es objeto de la invención el catalizador preparado que de forma sorpresiva cataliza la hidrogenación de dióxido de carbono de forma selectiva a isobutano.

10

Antecedentes de la invención

15

Motivado por los acuerdos internacionales de reducción de emisiones de gases con efecto invernadero y, más específicamente, la disminución de emisiones atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂), existe un interés en la conversión de este gas en productos que puedan servir como combustibles o compuestos para la industria química.

20

Puesto que el CO₂ es una de las moléculas termodinámicamente más estables, la mayoría de reacciones que pueden ser consideradas para convertir CO₂ son termodinámicamente desfavorables y, por tanto, que dan lugar a productos con bajos ó muy bajos rendimientos.

25

Una excepción a esta regla general es la reacción del CO₂ con hidrógeno, la cual puede ser termodinámicamente favorable dependiendo del producto o productos formados. Entre las reacciones de hidrogenación posibles, una de las más habituales es la metanación del CO₂ (ecuación 1) conocida también como reacción de Sabatier que fue el científico francés que la estudió. Otras reacciones de hidrogenación, también termodinámicamente favorables, dan lugar a otros productos, especialmente hidrocarburos saturados e insaturados y alcoholes. El hidrógeno necesario para estas reacciones puede provenir del agua por electrolisis, termólisis, biomasa o de cualquier otro origen, siendo de especial importancia en este caso aquellas formas de preparar

35

hidrógeno que no generan emisiones de CO₂ y que emplean energías renovables, particularmente electricidad de origen eólica, fotovoltaica, hidráulica u otras fuentes renovables.



Aunque las reacciones de hidrogenación del CO₂ son termodinámicamente espontáneas y al ser exotérmicas los equilibrios son más favorables a bajas temperaturas, las velocidades de todas estas reacciones de hidrogenación de CO₂ son
 10 muy bajas en el rango de temperaturas entre 300 y 600 °C. Estas bajas velocidades de reacción son debidas a las elevadas energías de activación necesarias para promover la reactividad de moléculas con enlaces tan fuertes como el CO₂ y el H₂. Por ello se requieren catalizadores que aceleren la reacción y dirijan la selectividad del proceso hacia ciertos productos.

15 Entre los catalizadores para llevar a cabo la metanación del CO₂ uno de los más comunes es el constituido por nanopartículas de níquel soportadas en alumina o sílice-alumina. Otros catalizadores que han sido estudiados son similares a los que se emplean en la reacción de Fischer-Tropsch del gas de síntesis que están formados a
 20 base de hierro o cobalto o incluso aleaciones de ambos. Tavasoli, A. et al. *Fischer_Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts supported on carbón nanotube*; Fuel Processing Technology Vol. 90, Issue 12, (2009), 1486-1494 hace referencia a catalizadores mono- y bimetalicos de cobalto y hierro soportados sobre nanotubos de carbono. Dichos catalizadores se obtienen por un método de
 25 impregnación por humedad incipiente a partir de nitratos de cobalto y hierro.

El documento de Gual, A. et al. *Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application of nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process*; Catalysis Today Vol. 183, Issue 1, (2012), 154-171 divulga la síntesis de nanopartículas de cobalto y hierro con
 30 tamaños comprendidos entre 5,5 y 6,3 nm y estabilizadas con celulosa para su empleo como catalizadores en la hidrogenación del monóxido de carbono.

Estos catalizadores de hierro dan lugar a mezclas de hidrocarburos, típicamente entre C1 a C4 siendo el metano el componente más abundante y disminuyendo
 35 abruptamente el porcentaje de producto con el número de átomos de carbono. En el

caso del cobalto, el producto formado con gran selectividad es, de nuevo, el metano. Tanto en el caso del hierro como del cobalto, las nanopartículas de estos metales se han soportado sobre óxidos metálicos tales como la alúmina, pudiendo contener o no un promotor cuya función es aumentar la selectividad de la mezcla de productos. Entre
5 los promotores más empleados se encuentran el potasio y el manganeso. Aleaciones de hierro y cobalto pueden igualmente promover la reacción de hidrogenación, formándose mezclas de productos C1-C4.

Entre los ejemplos descritos en la literatura, en T. Yisheng et al. *Syntheses of Isobutane and Branched Higher Hydrocarbons from Carbon Dioxide and Hydrogen over Composite Catalysts* Ind. Eng. Chem. Res. (1999), 38, 3225-3229 se describe
10 que nanopartículas de hierro en zeolita Y ácida pueden dar lugar de una forma selectiva a la formación de isobutano. Sin embargo, este catalizador selectivo sufre una rápida desactivación debido a la deposición de coque sobre su superficie y no posee utilidad práctica.
15

Explicación de la invención

En un primer aspecto, constituye el objeto de la presente invención un procedimiento
20 de preparación de un catalizador basado en nanopartículas de hierro, cobalto o sus aleaciones embebidas en una matriz carbonosa gráfica caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a. formación de un hidrogel mediante la adición de una disolución acuosa
25 de un biopolímero natural sobre una solución que contiene al menos una sal de Fe, una sal de Co o mezclas de sales de Fe y Co en un rango de proporciones atómicas Fe/Co comprendido entre 0,1 y 1
- b. conversión del hidrogel obtenido en la etapa anterior en un alcogel por
reemplazo gradual del agua por un alcohol que se selecciona entre
30 etanol, metanol o propanol mediante suspensión del hidrogel en una serie sucesiva de mezclas de etanol-agua en proporciones comprendidas entre 10:90 y 100:0.
- c. secado del alcogel resultante de la etapa anterior para obtener una
masa de aerogel seca mediante el empleo de CO₂ supercrítico.

- d. pirólisis del aerogel seco en ausencia de oxígeno en un rango de temperaturas entre 800 y 1200 °C.
- e. transformación del residuo de la pirólisis en un material donde el tamaño de partícula de óxido metálico está comprendida entre 0,5 nm y 100 nm.

5

El término “hidrogel” se refiere en la presente invención al precipitado húmedo del biopolímero conteniendo las especies de hierro y cobalto.

10 El término “alcogel” se refiere en la presente invención al gel deshidratado conteniendo un alcohol.

El término “aerogel” se refiere en la presente invención al alcogel secado mediante CO₂ supercrítico

15 En un modo preferente de realización del procedimiento de la invención:

- el biopolímero es un polisacárido natural que se selecciona entre quitosano, ácido algínico, alginato de metales alcalinos y alcalinos térreos, carragenano y mezclas en cualquier proporción de cualquier combinación de ellos.

20 - la proporción entre el biopolímero natural y la sal de Fe, sal de Co o mezcla de sales de Fe y Co está comprendida entre 100 y 100 000.

- la sal de Fe o de Co se selecciona entre acetato, nitrato o complejos de sales de Fe o Co con amoniaco.

En cuanto a las condiciones de la pirólisis en ausencia de oxígeno, puede realizarse:

- 25
- en condiciones de vacío a una presión inferior a 10⁻³ mmHg
 - en presencia de un flujo de un gas inerte que se selecciona entre N₂, Ar, He o mezclas de los mismos

30 La pirólisis se programa a una velocidad inicial de 1°C/min hasta alcanzar los 200°C, que se mantienen durante 2 h y subida posterior a 900°C que se mantiene durante 2 h, seguido de enfriamiento con mantenimiento de la ausencia de oxígeno.

La transformación del residuo de la pirolisis se lleva a cabo mediante un procedimiento que se selecciona entre molienda, tratamiento con ultrasonidos o agitación

mecánica para ser dispersado en un medio líquido que posteriormente se elimina mediante evaporación.

En un segundo aspecto, constituye el objeto de presente invención un catalizador
5 preparado mediante un procedimiento según se ha descrito, caracterizado porque:

- el contenido en oxígeno residual es inferior al 20%
- el contenido en Fe y Co está comprendido entre el 0,05% y el 20% en peso
- se presenta en forma de nanopartículas de óxidos metálicos de tamaños
comprendidos entre 0,5 y 100 nm. embebidas en una matriz carbonosa
10 gráfica.

En modos particulares de realización, la matriz carbonosa del catalizador contiene un
porcentaje de N igual o inferior al 7% cuando el biopolímero es quitosano y contiene
un porcentaje de S inferior al 10% cuando el biopolímero es carragenano.

En un tercer aspecto, constituye un objeto de la presente invención el uso de un
catalizador según se ha descrito para la hidrogenación selectiva de dióxido de carbono
a isobutano. Las condiciones preferentes de realización son:

- la temperatura comprendida entre 350°C y 600°C.
- la relación molar entre CO₂ y H₂ está comprendida entre 1/2 y 1/7.
- presión comprendida entre 100 y 2000 KPa.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Ilustración del método de preparación de los materiales catalíticos; i)
Precipitación en una disolución de NaOH 0,1 M; ii) Intercambio H₂O/EtOH; iii)
Transformación del alcogel a aerogel mediante secado con CO₂ supercrítico; iv)
pirólisis del aerogel en atmósfera de argón.

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas para el catalizador
a base de nanopartículas de Fe-Co (proporción atómica 1 a 3) en un porcentaje en
peso total del 12,84 % embebidas en una matriz carbonosa gráfica conteniendo N
como heteroátomo dopante (2,78 %) proveniente del quitosano como precursor. El
panel a muestra una vista general de las esferas obtenidas tras el secado con CO₂
35 supercrítico y la pirólisis de una muestra de quitosano conteniendo sales de Fe y Co.

Los paneles b y c muestran expansiones sucesivas de las paredes de estas esferas donde puede verse la porosidad del material ocasionada por la evolución de gases durante la pirólisis. La imagen d esta obtenida en campo oscuro y resalta como puntos claros las nanopartículas de la aleación Fe-Co.

5

Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión tomadas para el catalizador a base de nanopartículas de Fe-Co (proporción atómica 1 a 3) en un porcentaje en peso total del 12,84 % embebidas en una matriz carbonosa grafitica conteniendo N (2,78 %) como heteroátomo dopante tras dispersar el sólido en metanol con ultrasonidos y depositar una gota sobre el portamuestras. Los paneles a y b muestran imágenes generales de la muestra donde se ve la matriz carbonosa en contraste claro y las nanopartículas metálicas como puntos oscuros. La imagen c muestra una expansión de una de estas nanopartículas donde se indica el espaciado interplanar que corresponde a una aleación de Fe y Co. La imagen insertada muestra una difracción de electrones de esta nanopartícula que indica su cristalinidad. La imagen d muestra una imagen en campo oscuro donde resaltan las nanopartículas metálicas y el histograma correspondiente de distribución del tamaño de partícula con una distribución modal de entre 5 y 10 nm.

Figura 4. Espectros de Raman registrados a temperatura ambiente por excitación con un láser de longitud de onda 514 nm de una muestra como la indicada en las Figuras 1, 2 y 3 fresca (línea negra) y tras ser empleada como catalizador en un ciclo de hidrogenación de CO₂ como el correspondiente a la Tabla 1 (línea roja).

Figura 5. Difractogramas de rayos X experimental junto con el ajuste obtenido por el método de Rietveld para una muestra como la presentada en las Figuras 1 y 2 antes de reacción (a) y tras la reacción siguiendo el ciclo indicado en la Tabla 1 (b) o tras ser sometida a un tratamiento térmico a la temperatura de 550 °C (c). El análisis de Rietveld de la muestra fresca presentada en (a) indica la presencia de una aleación de Fe y Co presentando dos fases, fcc y bcc, en una proporción 32 y 68, respectivamente. Las muestras tras reacción (curva b) y tras tratamiento térmico (curva c) también corresponden a aleaciones de Fe-Co, pero presentan una disminución de la contribución de la fase fcc a favor de la fase bcc en una proporción coincidente en ambos casos de 12 a 88 %. Las líneas inferiores en la figura indican las posiciones de los picos esperables de acuerdo con los datos disponibles en las bases

35

de cristalografía para estas aleaciones Fe-Co.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención describe catalizadores basados en nanopartículas de aleaciones de Fe y Co soportadas sobre una matriz de carbono que en determinadas condiciones de reacción favorables es capaz de promover la hidrogenación selectiva de CO₂ a isobutano. La selectividad y estabilidad de estos catalizadores es inesperada teniendo en cuenta el estado del arte anteriormente descrito, donde el metano es el producto principal y siempre se describen mezclas de hidrocarburos.

10 La invención incluye la forma de preparación de estos materiales catalíticos para conseguir la actividad que se va a describir y que se resumen en el esquema 1 de la figura 1.

15 Estos catalizadores se preparan a partir de disoluciones acuosas de 50 mL de sales de hierro (II) y Co (II) en concentración entre 0 y 1 g de Fe×L⁻¹ y entre 0 y 1 g de Co×L⁻¹, respectivamente. Precursores adecuados de Fe y Co en estas formulaciones son los respectivos acetatos y nitratos, pero la presente invención no está limitada a estas sales. En estos casos los valores de pH deben ajustarse a valores ácidos inferiores a
20 5.

También es posible utilizar como precursores complejos de estos cationes de transición, bien neutros o con carga, estando en este segundo caso presentes los aniones de compensación correspondientes. Así es posible utilizar como precursores
25 de estos catalizadores los complejos de sales de hierro y cobalto con amoníaco en forma de cloruro de tetraminohierro (II) y cloruro de tetraminocobalto (II), entre otros posibles. En estos casos, el valor de pH de la disolución debe ser compatible con las especies metálicas de acuerdo con el estado del arte.

30 La proporción atómica entre Fe y Co se varía en la disolución entre un rango de Fe/Co preferente entre 0,1 y 1.

Sobre esta disolución de cationes de Fe (II) y Co (II) se añade un peso de un biopolímero natural bien sólido o bien en disolución (entre 0,5 y 5 g). Entre ellos se
35 encuentran los polisacáridos naturales y más concretamente alginatos y quitosanos.

Así, 1 g de quitosano y 625 μL de ácido acético se disuelven en un volumen de 50 mL de una mezcla de 75 mg de acetato de Fe (II) y 75 mg de acetato de Co (II). También se puede preparar una disolución de alginato de sodio o amónico disolviendo 200 mg de muestras comerciales de estos polisacáridos en 10 mL de agua destilada.

5

La adición de la disolución acuosa del biopolímero natural sobre la solución de sales de Fe y Co puede causar su precipitación inmediata o la aparición de un gel que puede solidificarse, por ejemplo, mediante cambios de pH. La adición puede llevarse a cabo mediante el empleo de agujas, lo que puede dar lugar a la formación de precipitados con formas esféricas. Así, por ejemplo, los geles derivados de las disoluciones ácidas de quitosano mezcladas con las sales de hierro y cobalto se pueden precipitar en forma de esferas añadiendo esta disolución gota a gota con una jeringuilla a una disolución acuosa básica. En el caso del alginato, la adición de disoluciones acuosas de este polisacárido sobre la disolución acuosa conteniendo especies catiónicas de hierro y cobalto causa su precipitación instantánea.

10
15

El precipitado húmedo de polisacárido natural (hidrogel) conteniendo las especies de hierro y cobalto se seca mediante inmersión del material en una serie de seis disoluciones etanol-agua en proporciones de 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10, 100:0, respectivamente. El gel deshidratado conteniendo etanol (alcogel) es finalmente secado mediante CO_2 supercrítico para dar un aerogel. Procedimientos de secado alternativos dan lugar a materiales con baja área superficial, escasa porosidad que posteriormente tras la pirólisis conducen a materiales con un tamaño de partícula de Fe-Co superior a los que se obtienen mediante la aplicación del secado con CO_2 supercrítico.

20
25

Las esferas de aerogel de los polisacáridos conteniendo sales de Fe y Co se someten a pirólisis evitando la presencia de oxígeno en el proceso mediante un flujo de un gas inerte o bajo presión reducida. Como gas inerte se puede utilizar N_2 , Ar e H_2 , entre otros, y mezclas de ellos en varias proporciones. El flujo debe regularse para asegurar que no ocurra el ingreso de oxígeno en el horno. Alternativamente, la cámara de pirólisis puede estar conectada a un sistema de alto vacío que mantenga la presión inferior a 10^{-3} mm Hg. La temperatura del horno debe aumentarse lentamente y debe llegar a una temperatura ambiente entre 800 y 1200 $^{\circ}\text{C}$. Un programa adecuado de temperatura puede empezar a temperatura ambiente a una velocidad de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

30
35

5 hasta alcanzar una temperatura de 200 °C que se mantiene durante 2 h y subida a 900°C que se mantiene durante otras 2 h. A continuación, el sistema se enfría a temperatura ambiente manteniendo en todo momento las condiciones que eviten el ingreso de oxígeno. En general, el calentamiento debe llevarse a cabo lentamente y la temperatura máxima debe estar dentro de un rango, temperaturas inferiores no producen la grafitización del polisacárido y temperaturas superiores a 1200°C dan lugar a la volatilización del residuo carbonoso y al aumento de tamaño de partícula promedio.

10 Los residuos carbonosos conteniendo las nanopartículas de hierro y cobalto en forma de aleación que se obtienen en la pirólisis pueden molerse antes de ser empleados como catalizador o pueden ser sometidos a ultrasonidos u otros tratamientos, tales como agitación mecánica, para ser dispersados en un medio líquido que posteriormente puede eliminarse por evaporación.

15

Caracterización

20 Los materiales cuya preparación se acaba de describir en los párrafos precedentes están constituidos predominantemente por nanopartículas de Fe-Co en forma de aleación verdadera embebidas en una matriz carbonosa. El carbono corresponde a un carbono grafitico turbostrático que puede sufrir deslaminación parcial o en un alto porcentaje para formar láminas de grafeno defectuoso. Los defectos presentes en esta fase de carbono grafénico pueden consistir en vacantes de carbono, agujeros en las láminas, presencia de grupos oxigenados y la posible presencia de otros

25 heteroátomos, dependiendo de la composición del polisacárido precursor. El contenido en oxígeno residual de estos materiales varía según las condiciones de pirólisis y la carga de metales siendo inferior al 20%. Por otra parte, cuando el precursor es quitosano el material carbonoso contiene un porcentaje de N residual en un valor que puede ser de un 7 % en peso o inferior. La pirólisis de carragenano puede dar lugar a

30 materiales conteniendo oxígeno residual y la presencia de un porcentaje de S inferior al 10 %. La presencia de estos heteroátomos puede ser determinada y cuantificada por análisis elemental de combustión (N y S) y mediante análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

35 El contenido en metales de estos materiales puede variarse en un amplio rango desde

valores muy bajos (0,05% en peso) donde el metal o las aleaciones de metales puede estar extremadamente disperso hasta el 20% en peso. La cantidad de metales se puede determinar mediante análisis cuantitativo de rayos X o mediante análisis elemental por cualquiera de las técnicas de absorción o emisión atómica de plasma acoplada inductivamente. La accesibilidad de los metales en la matriz carbonosa se demuestra mediante el tratamiento de estos materiales carbonosos con ácido clorhídrico lo que produce el lixiviado de un porcentaje muy elevado de estos metales que en todo caso es superior al 70 % y en muchas muestras próximas al 90 %.

5
10 Bajo las condiciones de la pirólisis, los iones de hierro (II) y cobalto (II) y sus especies sufren reducción viniendo a formar preferentemente nanopartículas metálicas de Fe-Co en forma de aleación. Para muestras con elevado contenido en hierro se ha observado la formación de proporciones bajas de carburo de hierro, preferentemente Fe_5C_3 . No se ha observado cantidades significativas de carburos de cobalto. La forma
15 predominante de estos metales es la de aleación verdadera, detectándose dos fases la fcc y la bcc en varias proporciones. Los valores de ángulos de difracción intermedios entre los valores correspondientes al hierro y al cobalto indican que se trata de aleaciones de estos metales. La presencia de estas fases y la cuantificación de sus proporciones se puede llevar a cabo para muestras donde la carga en metales es
20 suficiente mediante la técnica de difracción de rayos X para muestras en polvo.

Imágenes de las nanopartículas metálicas mediante técnicas de microscopía electrónica revelan la morfología del material. Se puede obtener un histograma de la distribución del tamaño de partículas mediante la técnica de campo oscuro y la medida
25 de tamaño de un número estadísticamente relevante de estas nanopartículas. Estas medidas han demostrado que las condiciones de pirólisis y el contenido de metales influyen en la distribución del tamaño de las nanopartículas resultantes. Mediante el secado supercrítico de CO_2 y el calentamiento lento en el proceso de pirólisis se pueden obtener nanopartículas de tamaño en torno a 5 nm, para valores de contenido
30 en metales superiores al 10% en peso.

Imágenes de alta resolución permiten medir la distancia interplanar de estas nanopartículas metálicas que corresponden con las esperables para aleaciones de estos metales.

Si el contenido en Fe y Co es muy bajo, el tamaño de partícula puede ser menor, llegando a obtener dispersiones muy elevadas de estos metales en la matriz. En determinadas circunstancias, esa dispersión puede considerarse de agregados atómicos o, incluso, de átomos aislados.

5

A efectos de ilustrar las muestras de los materiales que pueden prepararse de acuerdo con la presente invención, la figuras de la 2 a la 5 muestran algunos datos de caracterización para estas muestras.

10 **Actividad catalítica**

Los materiales a base de nanopartículas de Fe-Co embebidas en una matriz carbonosa presentan actividad catalítica en la hidrogenación de CO₂. Las reacciones se pueden llevar a cabo en un reactor de acero inoxidable SS-316 conteniendo un lecho fijo de catalizador. La temperatura del reactor se puede controlar con un termopar. El flujo de los gases se determina mediante válvulas controladoras másicas de flujos que han sido previamente calibradas con buretas. Los gases que se introducen en el reactor pueden estar precalentados a la temperatura de reacción. El análisis de los productos se puede determinar mediante un cromatógrafo de gases conectado al reactor a través de una válvula de inyección automática. El cromatógrafo tiene acoplado un detector de conductividad térmica y se emplea Ar como gas portador. Una columna de separación adecuada es una columna PLOT Molsieve que permite separar H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂ e hidrocarburos ligeros. La identidad de los productos se puede confirmar mediante cromatografía de gases conectada a un detector de masas cuadrupolar. La posible formación de alcoholes se cuantificó mediante una trampa fría que condensa los compuestos líquidos que salen del reactor, analizando los materiales condensados.

Pruebas de control con el reactor vacío en ausencia de cualquier catalizador o utilizando como catalizador grafenos defectuosos no conteniendo hierro y/o cobalto indican que las conversiones de CO₂ en el rango de temperaturas entre 300 y 550 °C es muy inferior al que se consigue con los materiales aquí descritos. Más aún, el producto de hidrogenación formado en estas condiciones es predominantemente metano que va acompañado de cantidades significativas de CO (en torno al 20 % en el sistema empleado), no observándose en estas condiciones prácticamente la presencia

35

de isobutano. Por tanto, la formación de isobutano descrita en la presente invención debe ser atribuida a la acción de la aleación de los metales Fe y Co en forma de nanopartículas dispersas sobre la matriz carbonosa.

- 5 De forma inesperada y sin que este resultado se pueda derivar del conocimiento del estado del arte, algunos de los materiales descritos en la presente invención producen la hidrogenación de CO₂ de forma selectiva a isobutano, mientras que otros materiales análogos de la misma composición pero preparados sin el secado supercrítico o con programas de calentamiento rápido dan lugar a la hidrogenación de CO₂ a metano.
- 10 Este último comportamiento es el esperable en base al estado del arte, siendo la formación selectiva de isobutano no predecible en base a los precedentes descritos en la literatura química. A efectos de ilustrar los resultados que pueden llegar a obtenerse con las muestras de Fe-Co embebidas en la matriz carbonosa, las Tablas 1-4 muestran algunos de los datos obtenidos con estos catalizadores en las condiciones
- 15 de reacción allí indicadas.

Tabla 1. Códigos y datos analíticos de algunos de los materiales preparados según la presente invención que han mostrado actividad en la hidrogenación selectiva de CO₂.

Catalizador	Contenido en metal (% en peso)	Relación atómica Fe/Co
Fe@(N)G	2,44	--
Fe _{0,46} Co _{0,54} @(N)G	9,25	Fe _{0,46} Co _{0,54}
Fe _{0,21} Co _{0,79} @(N)G	13,74	Fe _{0,29} Co _{0,71}
Co@(N)G	3,06	--

20 DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la preparación de las muestras y la actividad catalítica con selectividad a isobutano que corresponde a la presente invención, ésta se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

25

Ejemplo 1. Preparación y actividad catalítica de una muestra a base de nanopartículas de Fe en un porcentaje en peso total del 2,44 % embebidas en una matriz carbonosa

gráfica conteniendo N como heteroátomo dopante proveniente del quitosano como precursor. Se pesan 75 mg de acetato de hierro (II) y se disuelven en 50 mL de agua destilada. A esta disolución, se le añade 1 g de quitosano y 625 μL de ácido acético y se agita magnéticamente hasta que el quitosano esté totalmente disuelto. La disolución resultante se añade con una jeringuilla provista de una aguja de 0,1 mm de diámetro interno sobre 25 mL de una disolución acuosa de NaOH (0,1 M). La adición provoca la precipitación instantánea de un sólido de color blanco verdoso que se recoge por decantación. Las esferas de este sólido se secan mediante agitación magnética durante 10 min en 10 mL de una serie de mezclas de etanol-agua de proporciones primero de 10:90, después 30:70, seguidamente 50:50, 70:30, 90:10 y finalmente en etanol puro. Se separan las esferas por decantación y a continuación se secan mediante un aparato de secado con CO_2 supercrítico.

Una vez secas las esferas (400 mg) se depositan en un crisol de cerámica de 10 mL de capacidad en forma de capa fina y se introducen en un horno eléctrico de 350 mL de volumen. El horno se cierra y se hace pasar una corriente de Ar ($200 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$) durante 15 min. Transcurrido este tiempo el horno se calienta a una velocidad de $1^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$ hasta la temperatura de 200°C que se mantiene durante 2 h y posteriormente hasta 900°C , la cual se mantiene también por un periodo de 2 h. La temperatura interior del horno se determina con un termopar conectado con el dispositivo eléctrico que controla la calefacción. Finalmente el horno se deja enfriar a temperatura ambiente, mientras se continúa el flujo de argón. La muestra carbonosa resultante se dispersa mediante tratamiento por ultrasonidos (700 W) durante 30 min en 20 mL de agua. Finalmente, se recoge el material dispersado por liofilización del agua de la suspensión. El material resultante corresponde a la muestra indicada como Fe@(N)G en la Tabla 1 y su actividad catalítica se describe en las Tablas 2, 3, y 4.

Ejemplo 2. Preparación y actividad catalítica de una muestra a base de nanopartículas de aleación de Fe-Co en una proporción atómica $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}$ en un porcentaje en peso total del 9,25 % embebidas en una matriz carbonosa gráfica conteniendo N como heteroátomo dopante proveniente del quitosano como precursor.

El material de este ejemplo corresponde a la muestra indicada como $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}$ @(N)G cuyos datos analíticos se recogen en la Tabla 1 y sus datos catalíticos se resumen en las Tablas 2, 3 y 4. Esta muestra $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}$ @(N)G se

preparó siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 1 con la diferencia que la primera disolución contiene una mezcla de 75 y 75 mg de acetato de hierro (II) y acetato de cobalto (II), respectivamente. Esta disolución conteniendo la mezcla de las sales de hierro y cobalto fue la que juntó con la disolución ácida de quitosano en las cantidades indicadas en el ejemplo 1, para proceder a su precipitación por cambio del pH de la disolución con NaOH en la misma concentración y cantidades indicadas en el ejemplo 1.

Las esferas resultantes fueron deshidratadas por intercambio con etanol por suspensión en las seis soluciones de etanol-agua o etanol indicadas en el ejemplo 1 antes de proceder a su secado con CO₂ supercrítico.

Estas esferas de quitosano conteniendo hierro y cobalto se someten a pirólisis bajo atmósfera de Argón en las condiciones indicadas en el ejemplo 1 y posteriormente se trituran en un mortero de ágata hasta conseguir la apariencia de polvo fino. Este polvo fino sin aditivos es el que se introduce en el reactor para llevar a cabo la hidrogenación de CO₂.

Ejemplo 3. Preparación y actividad catalítica de una muestra a base de nanopartículas de aleación de Fe-Co en una proporción atómica Fe_{0,29}Co_{0,71} en un porcentaje en peso total del 13,74 % embebidas en una matriz carbonosa gráfica conteniendo N como heteroátomo dopante proveniente del quitosano como precursor.

Este material corresponde a la muestra Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G cuyos datos analíticos se indican en la Tabla 1 y cuya actividad catalítica se resume en las Tablas 2, 3 y 4. Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G se preparó siguiendo el procedimiento indicado para la muestra Fe_{0,46}Co_{0,54}@(N)G, pero empleando los pesos de acetato de hierro (II) y cobalto (II) de 75 y 150 mg, respectivamente.

Como se puede ver en las Tablas 2, 3 y 4 este catalizador fue el que presentó unos mejores datos de selectividad hacia isobutano. Por ello se llevaron a cabo ensayos de reacción prolongados de hasta 500 h de reacción en flujo continuo en las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 2. No se observó desactivación del catalizador, siendo el material estable al menos durante 500 h de operación continuada. Por otro lado, una muestra de este material Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G tras 30 h de reacción se

caracterizó a fin de comparar sus propiedades con las del mismo material fresco. Los espectros resultantes son los que se presentan en las Figuras 3 y 4 y son compatibles con la estabilidad catalítica observada para este material.

Ejemplo 4. Preparación y actividad catalítica de una muestra a base de nanopartículas de Co en un porcentaje en peso total de 3,06 % embebidas en una matriz carbonosa gráfica conteniendo N como heteroátomo dopante proveniente del quitosano como precursor.

La muestra se denomina como Co@(N)G y se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero reemplazando el acetato de hierro (II) por acetato de cobalto (II) en un peso de 75 mg, el cual se disolvió en el volumen de agua destilada de 50 mL. El resto del procedimiento de preparación de las esferas, su secado mediante intercambio por etanol y secado con CO₂ supercrítico y su pirólisis se llevaron a cabo como se indica en el ejemplo 1.

Ejemplo 5. Preparación y actividad catalítica de una muestra a base de nanopartículas de aleación de Fe-Co en una proporción atómica Fe_{0,46}Co_{0,54} en un porcentaje en peso total del 9,25% embebidas en una matriz carbonosa gráfica conteniendo N como heteroátomo dopante proveniente del quitosano como precursor, pero de mayor tamaño de partícula.

Como se ha indicado en secciones anteriores el propósito de la deshidratación y el secado supercrítico, así como la baja velocidad de pirólisis es favorecer en todo momento la interacción entre el biopolímero natural y las sales de hierro y cobalto, así como los diferentes materiales que estos van originando en el transcurso de la pirólisis. La deshidratación sin intercambio con etanol y secado supercrítico da lugar a una baja porosidad en la matriz del biopolímero y la alta velocidad de pirólisis determina que el crecimiento de las nanopartículas de la aleación metálica de Fe y Co se produzca de forma menos controlada. El resultado es una muestra denominada Fe_{0,46}Co_{0,54}@(N)G-Grande, donde la terminación "Grande" indica que el tamaño de partícula promedio de esta muestra está en torno a los 50 nm, muy superior al que se mide para la muestra Fe_{0,46}Co_{0,54}@(N)G y que se presenta en la Figura 3. Empleando este material Fe_{0,46}Co_{0,54}@(N)G-Grande como catalizador se observa que el producto formado es metano con una selectividad prácticamente del 100 %.

Tabla 2a: Datos de actividad para muestras de catalizador Fe@(N)G; Fe_{0,46}Co_{0,54}@(N)G, Condiciones de reacción: Presión (10 bar), velocidad de flujo (H₂: 3 mL/min, CO₂: 1 mL/min), peso de catalizador (20 mg).

T (°C)	Fe@(N)G							Fe _{0,46} Co _{0,54} @(N)G							Fe _{0,46} Co _{0,54} @(N)G - 2ª repetición									
	C (%)	S (%)	i-C ₄ H ₁₀ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	C ₂ H ₆ (%)	CH ₃ OH (%)	C ₂ H ₄ (%)	CO ₂ (%)	i-C ₄ H ₁₀ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	C ₂ H ₆ (%)	CH ₃ OH (%)	C ₂ H ₄ (%)	CO ₂ (%)	i-C ₄ H ₁₀ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	C ₂ H ₆ (%)	CH ₃ OH (%)	C ₂ H ₄ (%)		
300	0,50	10,59	89,2	0,15	--*	--	0	16,93	74,49	24,37	0,55	0,47	0,12	0	11,30	27,95	70,60	0,51	0,75	0,19	0			
350	3,10	6,79	92,93	0,28	--	--	0	28,10	74,62	22,28	0,43	2,36	0,31	0	27,11	33,41	61,98	1,32	2,47	0,32	0,50			
400	11,62	1,58	98,24	0,18	--	--	0	46,02	61,79	31,13	1,09	4,38	0,44	1,18	47,41	49,56	41,19	2,40	4,14	0,41	2,29			
450	31,71	1,87	97,93	0,20	--	--	0	62,67	65,15	25,44	1,91	4,80	0,26	2,44	67,50	68,99	22,09	2,41	3,88	0,21	2,42			
500	51,55	3,01	96,79	0,20	--	--	0	76,30	79,96	16,61	1,03	1,89	0,03	0,47	79,45	83,36	13,72	1,04	1,57	0,03	0,29			
550	62,10	5,95	93,73	0,31	--	--	0	81,16	85,58	13,32	0,39	0,67	0	0,04	83,33	86,52	12,51	0,38	0,58	0	0,01			
500	51,73	3,08	96,71	0,20	--	--	0	79,96	83,13	13,83	0,95	1,66	0,02	0,40	79,26	84,10	13,10	0,97	1,45	0,01	0,36			
450	35,00	1,92	97,86	0,23	--	--	0	67,13	69,12	21,85	2,28	3,70	0,16	2,90	71,11	71,20	20,68	2,28	3,07	0,13	2,64			
400	14,72	1,13	98,65	0,22	--	--	0	49,96	50,99	39,40	2,34	3,67	0,31	3,29	53,93	52,15	38,88	2,37	3,13	0,27	3,20			
350	4,88	0,06	99,77	0,16	--	--	0	31,15	33,35	61,66	1,32	2,02	0,32	1,32	36,75	33,02	62,32	1,36	1,58	0,25	1,46			
300	1,25	0,25	99,75	0	--	--	0	12,95	23,63	75,07	0,47	0,64	0,20	0	17,07	21,08	77,26	0,53	0,46	0,14	0,52			

Tabla 2b: Datos de actividad para muestras de catalizador Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G y Co@(N)G, Condiciones de reacción: Presión (10 bar), velocidad de flujo (H₂: 3 mL/min, CO₂: 1 mL/min), peso de catalizador (20 mg).

T (°C)	Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G								Co@(N)G							
	C (%) CO ₂	S (%) i-C ₄ H ₁₀	S (%) CH ₄	S (%) CO	S (%) C ₂ H ₆	S (%) CH ₃ OH	S (%) C ₂ H ₄	S (%) C ₂ H ₂	C (%) CO ₂	S (%) i-C ₄ H ₁₀	S (%) CH ₄	S (%) CO	S (%) C ₂ H ₆	S (%) CH ₃ OH	S (%) C ₂ H ₂	
300	14,88	30,65	65,77	0,88	2,52	0,18	0	6,55	66,18	33,69	0,13	--	--	0		
350	32,61	50,01	44,66	2,17	1,51	0,11	1,53	18,03	60,61	39,24	0,16	--	--	0		
400	58,53	70,28	18,58	3,14	3,54	0,44	4,02	29,16	44,79	54,88	0,32	--	--	0		
450	77,12	84,17	9,05	1,97	3,03	0,21	1,57	53,74	66,58	31,43	1,32	--	--	0,67		
500	84,15	91,44	6,80	0,59	1,00	0,01	0,16	74,08	84,59	14,74	0,58	--	--	0,08		
550	87,16	92,50	6,85	0,26	0,35	0	0,04	80,01	86,86	12,90	0,24	--	--	0		
600	85,16	92,29	6,28	0,51	0,75	0,01	0,16	68,42	78,89	20,40	0,59	--	--	0,12		
450	79,41	86,91	7,31	1,64	2,60	0,08	1,46	46,94	58,62	39,53	1,07	--	--	0,78		
400	62,44	72,83	14,38	2,99	4,57	0,40	4,82	25,98	38,16	60,65	0,67	--	--	0,51		
350	36,34	51,91	37,64	2,44	3,51	0,68	3,83	11,75	28,15	71,57	0,28	--	--	0		
300	15,01	30,31	65,27	1,07	1,49	0,61	1,25	3,70	5,20	94,78	0,02	--	--	0		

5

Tabla 3: Influencia de la presión en la hidrogenación del CO₂ catalizada por Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G, Condiciones de reacción: Presión (10 bar, 5 bar y atmosférica), velocidad de flujo (H₂: 3 mL/min, CO₂: 1 mL/min), peso de catalizador (20 mg)

T (°C)	Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - P = 10 bar					Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - P = 5 bar					Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - presión atmosférica				
	C (%) CO ₂	S (%) i-C ₄ H ₁₀	S (%) CH ₄	S (%) CO	S (%) C ₂ H ₆	C (%) CO ₂	S (%) i-C ₄ H ₁₀	S (%) CH ₄	S (%) CO	S (%) C ₂ H ₆	C (%) CO ₂	S (%) i-C ₄ H ₁₀	S (%) CH ₄	S (%) CO	S (%) C ₂ H ₆
300	33,53	59,23	37,58	2,05	1,14	10,68	24,10	75,53	0,36	0	6,19	0	100	0	0
350	68,16	81,15	13,09	2,73	3,02	28,02	29,09	69,65	0,95	0,30	16,81	3,14	96,45	0,41	0
400	89,89	92,47	4,03	1,89	1,61	50,47	45,48	51,60	1,78	1,14	28,21	6,91	92,70	0,39	0
450	96,73	97,47	1,67	0,65	0,22	70,58	63,09	33,90	1,90	1,12	51,19	23,84	75,96	0,20	0
500	98,14	98,52	1,21	0,20	0,07	82,54	74,50	24,48	0,91	0,12	65,68	23,91	76,03	0,06	0
550	98,98	98,83	0,99	0,12	0,07	88,26	77,83	21,90	0,27	0	73,07	21,04	78,94	0,02	0

10

Tabla 4a: Influencia de la relación CO₂/H₂ en la hidrogenación de CO₂ catalizada por Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G, Condiciones de reacción: Presión (10 bar), velocidad de flujo (H₂: 3 mL/min, CO₂: 1 mL/min), peso de catalizador (20 mg)

T (°C)	Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - CO ₂ :H ₂ = 1:1					Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - CO ₂ :H ₂ = 1:2				
	C (%)	S (%)	S (%)	S (%)	S (%)	C (%)	S (%)	S (%)	S (%)	S (%)
	CO ₂	i-C ₄ H ₁₀	CH ₄	CO	C ₃ H ₈	CO ₂	i-C ₄ H ₁₀	CH ₄	CO	C ₃ H ₈
300	8,81	24,58	74,22	1,20	0	16,02	44,98	52,87	1,61	0,53
350	17,05	34,29	62,30	2,06	1,34	30,52	57,52	37,33	2,57	2,59
400	27,66	52,45	39,92	3,25	4,38	47,23	69,71	22,43	3,34	4,51
450	42,73	70,03	23,93	2,85	3,19	66,04	83,87	11,65	2,35	2,13
500	52,94	79,53	19,47	0,81	0,20	75,19	90,61	8,64	0,63	0,12
550	56,66	78,66	21,16	0,19	0	77,93	90,28	9,56	0,16	0

5

Tabla 4b: Influencia de la relación CO₂/H₂ en la hidrogenación de CO₂ catalizada por Fe_{0,29}Co_{0,71}@(N)G; Condiciones de reacción: Presión (10 bar), velocidad de flujo (H₂: 3 mL/min, CO₂: 1 mL/min), peso de catalizador (20 mg)

T (°C)	Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - CO ₂ :H ₂ = 1:4					Fe _{0,29} Co _{0,71} @(N)G - CO ₂ :H ₂ = 1:7				
	C (%)	S (%)	S (%)	S (%)	S (%)	C (%)	S (%)	S (%)	S (%)	S (%)
	CO ₂	i-C ₄ H ₁₀	CH ₄	CO	C ₃ H ₈	CO ₂	i-C ₄ H ₁₀	CH ₄	CO	C ₃ H ₈
300	20,07	49,40	48,64	1,45	0,52	33,53	59,23	37,58	2,05	1,14
350	45,74	68,35	25,36	2,87	3,42	68,16	81,15	13,09	2,73	3,02
400	72,56	83,38	9,80	3,05	3,77	89,89	92,47	4,03	1,89	1,61
450	86,82	93,28	4,73	1,32	0,67	96,73	97,47	1,67	0,65	0,22
500	91,38	95,60	3,92	0,41	0,07	98,14	98,52	1,21	0,20	0,07
550	93,44	95,96	3,86	0,16	0,02	98,98	98,83	0,99	0,12	0,07

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de preparación de un catalizador basado en nanopartículas de hierro, cobalto o sus aleaciones embebidas en una matriz carbonosa gráfica caracterizado por que su preparación comprende las siguientes etapas:
- 5
- a. formación de un hidrogel mediante la adición de una disolución acuosa de un biopolímero natural sobre una solución que contiene al menos una sal de Fe, una sal de Co o mezclas de sales de Fe y Co en un rango de proporciones atómicas Fe/Co comprendido entre 0,1 y 1
 - 10 b. conversión del hidrogel obtenido en la etapa anterior en un alcogel por reemplazo gradual del agua por un alcohol que se selecciona entre etanol, metanol o propanol mediante suspensión del hidrogel en una serie sucesiva de mezclas de etanol-agua en proporciones comprendidas entre 10:90 y 100:0
 - 15 c. secado del alcogel resultante de la etapa anterior para obtener una masa de aerogel seca mediante el empleo de CO₂ supercrítico.
 - d. pirólisis del aerogel seco en ausencia de oxígeno en un rango de temperaturas entre 800 y 1200°C.
 - 20 e. transformación del residuo de la pirólisis en un material donde el tamaño de partícula de óxido metálico está comprendida entre 0,5 nm y 100 nm.
2. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 1, donde el biopolímero es un polisacárido natural que se selecciona entre quitosano, ácido algínico, alginatos de metales alcalinos y alcalinos térreos, carragenano y mezclas en cualquier proporción de cualquier combinación de ellos.
- 25
3. Procedimiento de preparación de un catalizador según las reivindicaciones 1 o 2, donde la proporción entre el biopolímero natural y la sal de Fe, sal de Co o mezcla de sales de Fe y Co está comprendida entre 100 y 100 000.
- 30
4. Procedimiento de preparación de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la sal de Fe o de Co se selecciona entre acetato, nitrato o complejos de sales de Fe o Co con amoniaco.

5. Procedimiento de preparación de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la pirólisis en ausencia de oxígeno se realiza en condiciones de vacío a una presión inferior a 10^{-3} mm Hg.
- 5 6. Procedimiento de preparación de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la pirólisis en ausencia de oxígeno se realiza en presencia de un flujo de un gas inerte que se selecciona entre N₂, Ar, He o mezclas de los mismos.
- 10 7. Procedimiento de preparación de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la pirólisis se programa a una velocidad inicial de 1°C/min hasta alcanzar los 200°C, que se mantienen durante 2 h y subida posterior a 900°C que se mantiene durante 2 h, seguido de enfriamiento con mantenimiento de la ausencia de oxígeno.
- 15 8. Procedimiento de preparación de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la transformación del residuo de la pirólisis se lleva a cabo mediante un procedimiento que se selecciona entre molienda, tratamiento con ultrasonidos o agitación mecánica para ser dispersado en un medio líquido que posteriormente se elimina mediante evaporación.
- 20 9. Catalizador preparado mediante un procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque:
- el contenido en oxígeno residual es inferior al 20%
 - 25 - el contenido en Fe y/o Co está comprendido entre el 0,05% y el 20% en peso
 - se presenta en forma de nanopartículas de óxidos metálicos de tamaños comprendidos entre 0,5 y 100 nm embebidas en una matriz carbonosa gráfica.
- 30 10. Catalizador según la reivindicación 9, donde la matriz carbonosa contiene un porcentaje de N igual o inferior al 7% cuando el biopolímero es quitosano.
11. Catalizador según la reivindicación 9, donde la matriz carbonosa contiene un porcentaje de S inferior al 10% cuando el biopolímero es carragenano.

12. Uso de un catalizador según se define en las reivindicaciones 9 a 11 para la hidrogenación selectiva de dióxido de carbono a isobutano.

5 13. Uso de un catalizador según la reivindicación 12, donde la temperatura de la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono está comprendida entre 350°C y 600°C.

14. Uso de un catalizador según las reivindicaciones 12 o 13, donde la relación molar entre CO₂ y H₂ está comprendida entre 1/2 y 1/7.

10

15. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono tiene lugar a una presión comprendida entre 100 y 2000 KPa.

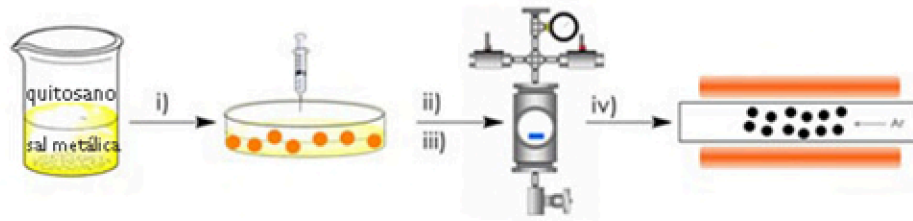


FIG.1

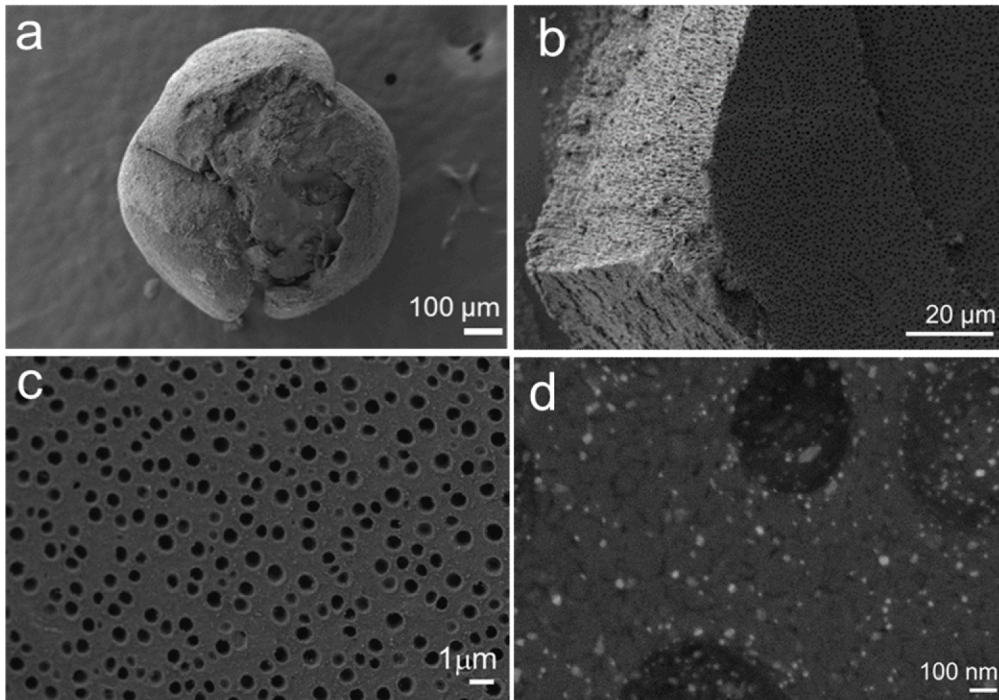


FIG.2

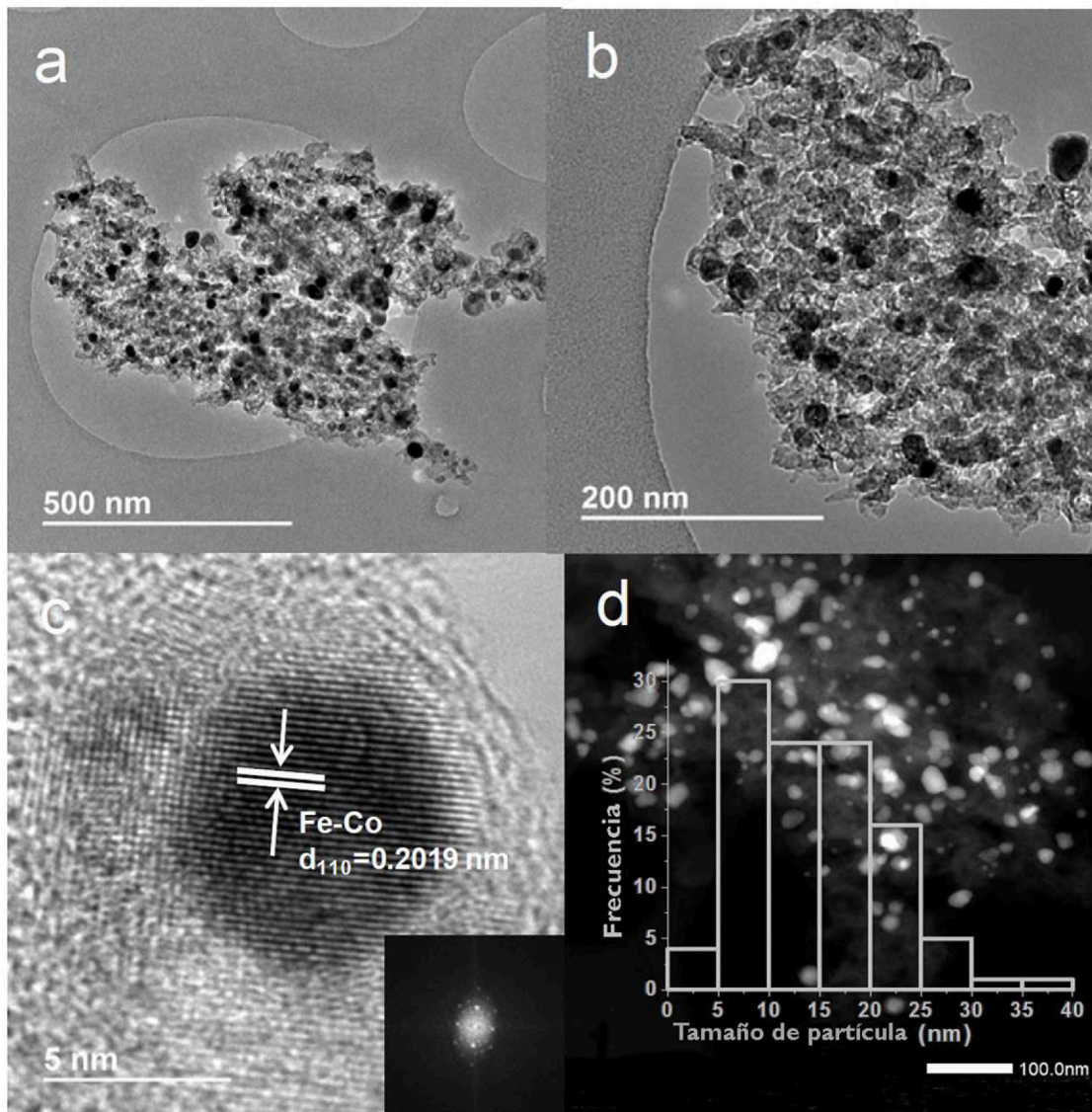


FIG.3

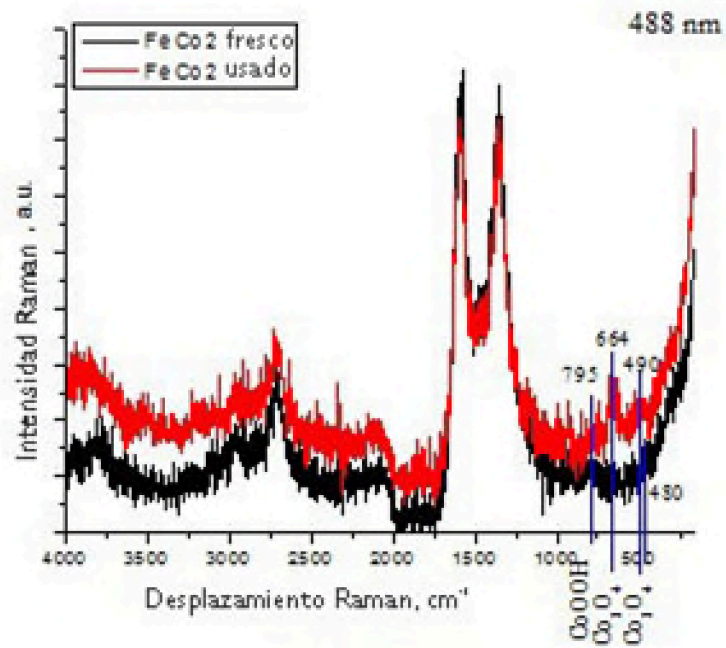


FIG.4

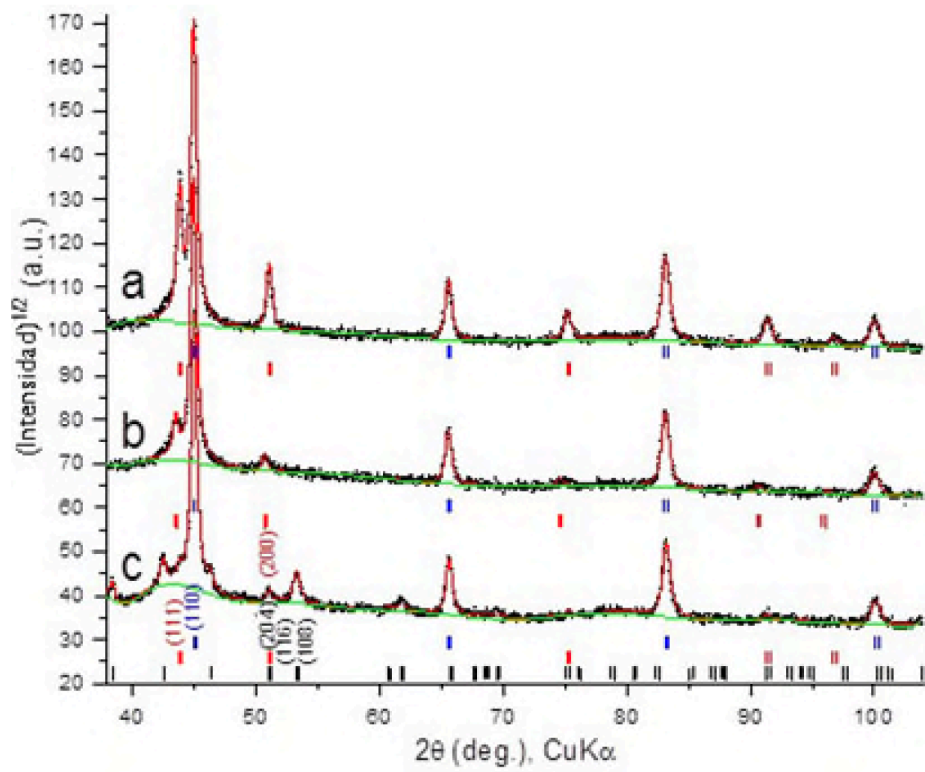


FIG.5



②¹ N.º solicitud: 201831155

②² Fecha de presentación de la solicitud: 28.11.2018

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
X	CN 104057080 A (BEIJING INST TECHNOLOGY) 24/09/2014, resumen de WPI, ejemplos.	1-11
X	WO 2018114777 A1 (HOFFMANN LA ROCHE et al.) 28/06/2018, página 2, línea 30- página 3, línea 37; página 6, línea 36 – página 10, línea 24; página 30: líneas 31-33; tabla 1 y figura 1.	1-11
X	ABDELWAHAB, A., et al., Cobalt-Doped Carbon Gels as Electro-Catalysts for the Reduction of CO ₂ to Hydrocarbons. Catalysts, 12/01/2017, Vol. 7, Páginas 1-13, <DOI: doi:10.3390/catal7010025>. Tabla 2; apartado: "Experimental and Methods".	9-11
X	LIU, J., et al., Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons. Journal of CO ₂ Utilization, 11/07/2017, Vol. 21, Páginas 100-107. Tabla 1; figuras; párrafo: "CO ₂ hydrogenation reaction".	9-15
X	YE, S., et al., Non-noble metal-carbonized aerogel composites as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. Electrochemistry Communications, 28/02/2003, Vol. 5, Páginas 272 - 275, ISSN 1388-2481 (print), <DOI: doi:10.1016/S1388-2481(03)00043-2>. Apartado: "Experimental"; tabla 1.	9-11
X	HORGA, R., et al., Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases. Applied Catalysis A: General, 22/05/2007, Vol. 325, Páginas 251 - 255, ISSN 0926-860X, <DOI: doi:10.1016/j.apcata.2007.02.042>. Tabla 1; apartado: "Experimental".	9-11

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
28.02.2019

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/745 (2006.01)

B01J23/75 (2006.01)

B01J32/00 (2006.01)

C07C1/12 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

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

B01J, C07C

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, INSPEC, XPESP, EMBASE, COMPENDEX, INSPEC