

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de publicación internacional
WO 2024/252042 A1

(43) Fecha de publicación internacional
12 de diciembre de 2024 (12.12.2024) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación internacional de patentes:

C01B 3/00 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
C07C 33/025 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
C07C 33/035 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2024/070312

(22) Fecha de presentación internacional:

23 de mayo de 2024 (23.05.2024)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P202330474 07 de junio de 2023 (07.06.2023) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, nº 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T, Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia, Valencia/València (ES).

(72) Inventores: **BALLESTEROS SOBERANAS, Jordi**; Universitat Politècnica de València, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T, Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia, Valencia/València (ES). **MON CONEJERO, Marta**; Universitat Politècnica de València, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T, Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia, Valencia/València (ES). **LEYVA PEREZ, Antonio**; Universitat Politècnica de València, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación

y Transferencia - i2T, Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia, Valencia/València (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta de Ruben Dario, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR INHIBITING MOLECULAR DIHYDROGEN DISSOCIATION ON NOBLE METALS USING 1,4-ENEDIOLS

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA DISOCIACIÓN DE DIHIDRÓGENO MOLECULAR SOBRE METALES NOBLES CON 1,4-ENEDIOLES

(57) Abstract: The present invention discloses a method for inhibiting molecular hydrogen dissociation on noble metal materials and surfaces using 1,4-enediols, such as 2,4,7,9-tetramethyldecyne-4,7-diol, in order to deactivate the splitting of the molecular hydrogen and the formation of hydrides on the surface of said materials. Said deactivation process is intended for industrial uses, such as, but not limited to, modifying catalysts, creating hydrogen storage materials and protecting metal materials. The process comprises at least the following steps: - A first step in which the 1,4-enediol, or a mixture thereof, is brought into contact with a material containing a noble metal. - A second step of stirring, and heating or subjecting to pressure. - A third step of recovering the material.

(57) Resumen: La presente invención describe un procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles mediante el uso de 1,4- enedíoles, como el 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol, para la desactivación de la ruptura del hidrógeno molecular y de la formación de hidruros en la superficie de estos materiales. Este proceso de desactivación está orientado a aplicaciones de interés industrial como, y sin ser limitadas a, la modificación de catalizadores, la construcción de materiales de almacenamiento de hidrógeno y la protección de materiales metálicos, y comprende, al menos, las siguientes etapas: - Una primera etapa en la que el 1,4-enediol, o una mezcla de estos, se pone en contacto con un material que contiene metal noble. - Una segunda etapa de agitación, y calentamiento o presurización. - Una tercera etapa de recuperación del material.



WO 2024/252042 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA DISOCIACIÓN DE DIHIDRÓGENO MOLECULAR SOBRE METALES NOBLES CON 1,4-ENEDIOLES

5

Campo de la invención

La presente invención describe un procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles mediante el uso de 1,4-enedioles, como el cis y trans 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol, que provoca la desactivación de la ruptura del hidrógeno molecular y de la formación de hidruros en la superficie de estos materiales. Estos dioles pueden sintetizarse a partir de la hidrogenación de sus precursores acetilénicos, como el 2,4,7,9-tetrametildecin-4,7-diol (conocido como TMDD por sus siglas en inglés). Este proceso de inhibición de la disociación de dihidrógeno en metales nobles está orientado a aplicaciones de interés industrial como, y sin ser limitadas, a la modificación de catalizadores, la construcción de materiales de almacenamiento de hidrógeno y la protección de materiales metálicos.

Antecedentes

20

La formación de hidruros sobre superficies sólidas metálicas forma parte de una gran parte de procesos químicos relevantes. Por una parte, la conversión de CO₂ a formiatos (COOH-) y la reacción de evolución de hidrógeno, son ejemplos de interés actualmente para la producción de combustibles verdes. Estos hidruros tienen además aplicaciones en síntesis química industrial, como en los procesos de hidrogenación de grupos reductibles: alquinos, alquenos, aldehídos, haluros y grupos nitro, entre otros. Por otra parte, también aparecen en procesos de almacenamiento de energía. En los años 90 se comercializó la batería de níquel e hidruro metálico (Ni-MH), que surge como evolución de la batería de níquel-hidrógeno (Ni-H₂), que usa hidrógeno gas para permitir la reducción del cátodo de oxihidróxido de níquel y, por tanto, el funcionamiento de la batería. Otra importante aplicación de los hidruros metálicos más recientemente explorada es la del almacenamiento de hidrógeno como combustible. Dada la baja densidad del hidrógeno gas y la inviabilidad de la licuación de este a condiciones no

30

extremas, el almacenamiento de H_2 en su forma disociada (M-H) mediante el uso de materiales metálicos ha demostrado ser una buena solución. Estos materiales para el almacenamiento de hidrógeno deben presentar isothermas presión-concentración hidrógeno con extensas zonas de equilibrio, que indican una buena capacidad útil de almacenamiento reversible. Además, este proceso reversible de almacenamiento se debe dar idealmente a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Este requisito se traduce a una entalpía de formación cercana e inferior a -38 kJ/mol, muy parecida a la del hidruro de paladio ($PdH_{0.7}$, $\Delta H = -41$ kJ/mol), lo cual hace este material muy atractivo para el almacenamiento de hidrógeno (Holger Kohlmann in "Metal hydrides", University of Geneva, 441-448).

Los metales nobles forman parte de catalizadores y electrodos en multitud de aplicaciones, y la deposición de agentes de envenenamiento para modificar sus propiedades y/o proteger su integridad es habitual. Por ejemplo, la quinolina, un compuesto orgánico, se añade generalmente al catalizador de Lindlar, principalmente formado por paladio, para mejorar la selectividad en reacciones de hidrogenación selectivas de alquinos (Zerong Wang in "Lindlar Hydrogenation", Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, 2010, John Wiley & Sons, Inc, 395, 1758-1762). Los electrodos, que habitualmente sufren procesos de corrosión, pueden ser protegidos por capas orgánicas poliméricas o mediante monocapas autoensambladas (G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochimica Acta* 2000, 45, 2515–2533; Inderpreet Kaur, Xiaotao Zhao, Martin R. Bryce, Phil A. Schauer, Paul J. Low and Ritu Katakya, *ChemPhysChem* 2013, 14, 431–440; Ruowei Yi, Yayun Mao, Yanbin Shen and Liwei Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 12897–12912; Sopon Butcha, Véronique Lapeyre, Chularat Wattanakit and Alexander Kuhn, *Chem. Sci.*, 2022, 13, 2339–2346).

La presente invención proporciona la obtención de un material a base de metales nobles envenenado con un 1,4-enediol, como por ejemplo el 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol, mediante la mezcla directa de ambos. El resultado de este proceso es la obtención de un material a base de metales nobles con ligandos orgánicos en su superficie, cuya presencia inhibe la disociación de hidrógeno molecular y evita la formación de hidruros en esta. Esta modificación presenta ventajas en procesos dónde se desea mantener la

capacidad de adsorción de hidruros en el grueso del material sólido, a la vez que se previenen reacciones no deseadas en superficie.

Descripción de la invención

5

La presente invención describe un procedimiento en el que se utilizan materiales y superficies de metales nobles que se envenenan mediante el uso de 1,4-enedioles, como por ejemplo el 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol, para conseguir la desactivación de la ruptura del hidrógeno molecular y de la formación de hidruros en la superficie de estos materiales. Este proceso de desactivación está orientado a aplicaciones de interés industrial como, y sin ser limitadas, a la modificación de catalizadores, la construcción de materiales de almacenamiento de hidrógeno y la protección de materiales metálicos.

10

Según la presente invención, el procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles puede comprender, al menos, las siguientes etapas:

15

- Una primera etapa en la que al menos, un compuesto 1,4-enediol se pone en contacto con un material que contiene al menos, un metal noble seleccionado entre paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, y combinaciones de los mismos, preferentemente paladio.

20

- Una segunda etapa de agitación. Además, en esta etapa es posible calentar y presurizar la mezcla.

25

- Una tercera etapa de recuperación del material obtenido.

En conjunto, tras la obtención del compuesto 1,4-enediol, éste se mezcla con el material de metales nobles deseado para obtener un nuevo material, envenenado, que tras agitación (y opcionalmente calentamiento y presurización) y recuperación del mismo, obtiene nulas capacidades disociativas de hidrógeno.

30

Según una realización particular de la presente invención, el compuesto 1,4-enediol utilizado puede comprender entre 1 a 5 1,4-enedioles distintos, preferentemente entre 1

y 2. El compuesto 1,4-enediol, que es el que actúa como inhibidor, puede estar seleccionado entre cis o trans 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol, 1,4 butenediol, sus derivados sustituidos con grupos alquílicos y aromáticos, y combinaciones de los mismos, y más preferentemente puede ser el cis o trans 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol o combinaciones de los mismos. Además, el compuesto 1,4-enediol se encuentra preferentemente en proporciones individuales que pueden variar del 1 al 100% en peso respecto a la cantidad total de 1,4-enedioles.

Según otra realización particular de la presente invención, la cantidad de 1,4-enediol que puede contener la mezcla inicial se encuentra entre el 10%-500% en peso respecto al Pd.

Según una realización particular de la presente invención, es posible añadir un disolvente entre la etapa primera y segunda que puede estar seleccionado entre cualquier disolvente orgánico como por ejemplo etanol, tolueno, o combinaciones de los mismos, y agua, así como combinaciones de los mismos, y más preferentemente es etanol al 96% de pureza o etanol puro.

Según esta realización, la cantidad de compuesto 1,4-enediol que contiene la mezcla se encuentra entre el 0,1%-99% en peso respecto al disolvente.

Como se ha comentado anteriormente, el procedimiento de la presente invención requiere de un material de metales nobles. El metal puede estar nanoparticulado o no. Además, los metales nobles pueden estar soportados o íntimamente mezclados con sólidos compatibles, definiendo sólido compatible como aquél que soporta y/o activa el metal noble para la reacción, entre los que podemos mencionar, a modo de ejemplo, óxidos inorgánicos, carbonatos, carbón activo, zeolitas, MOFs, polímeros y combinaciones de los mismos como soporte, o incluso es posible añadir plomo como aditivo. La cantidad de metal noble en el material de la presente invención puede ir desde 0.01% hasta 99% en peso, respecto al peso total del material.

Según una realización particular el metal es nanoparticulado y está soportado en un sólido compatible.

Según una realización particular de la presente invención, la temperatura de mezcla de la segunda etapa puede estar entre 20 a 120 °C, preferentemente entre 30 y 60 °C.

- 5 Según una realización particular de la presente invención, la reacción en la segunda etapa se puede llevar a cabo en atmósferas reductivas, inertes u oxidantes, bajo presiones entre 1 y 20 bares, preferiblemente de 1 a 5 bares.

- 10 Según otra realización particular de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en un reactor batch. El tiempo de contacto dentro del reactor puede variar entre 0,1 y 24 h, preferentemente entre 0,1 y 5 horas.

La presente invención también se refiere al producto obtenido según el procedimiento descrito anteriormente.

- 15 Así, el producto es un material de metal noble modificado por al menos un compuesto 1,4-enediol, éstos pueden cubrir del 1 al 100% de la superficie del metal noble que contiene el material modificado.

- 20 Además, la presente invención también se refiere al uso del producto obtenido según el procedimiento de la presente invención. De manera preferente, el material obtenido sirve para el uso como catalizador en procesos químicos, la construcción de materiales de almacenamiento de hidrógeno, y la fabricación de electrodos, entre otros.

- 25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

- 30 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1: Intercambio isotópico H₂-D₂ con el catalizador de Lindlar sin modificar (arriba) y modificado (abajo).

EJEMPLOS

A continuación, se detallan ejemplos no limitantes de la presente invención:

5 **Ejemplo 1: Síntesis de cis-2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol y envenenamiento del catalizador de Lindlar.**

Un reactor batch fue cargado con 200 mg de 2,4,7,9-tetrametildecin-4,7-diol (1) puro que contenía un 1% en peso de Pd respecto al diol en un catalizador de Lindlar.
10 Posteriormente, el reactor fue presurizado hasta los 3 bares con 2 equivalentes de hidrógeno y la temperatura fue elevada a 60 °C. La reacción se paró al cabo de 2 h y se recuperó el producto. La reacción se siguió con un equipo GC con detector FID. La conversión de (1) obtenida fue del 100% y la selectividad al diol etílico de interés (2) fue del 97%.

15 Se usaron 30 mg de este producto hidrogenado obtenido en 0,5 mL de etanol para envenenar 5 mg de catalizador de Lindlar (5% en peso de Pd). La mezcla se agitó durante 30 minutos a 450 revoluciones por minuto a 30 °C. Una vez pasado este tiempo, el resto de producto no depositado en el catalizador se recuperó fácilmente. Cuando el
20 catalizador envenenado se usó para la hidrogenación de (1) de nuevo, esta no procedió.

Ejemplo 2: Síntesis de trans-2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol y envenenamiento del catalizador de Lindlar.

25 Un reactor batch fue cargado con 500 mg de 2,4,7,9-tetrametildecin-4,7-diol (1) puro que contenía 20 mL de tetrahidrofurano anhidro. Posteriormente, el reactor fue enfriado a -78 °C y se añadieron 4 equivalentes de LiAlH₄ respecto al diol. Se llevó la reacción a temperatura ambiente retirando la fuente de enfriamiento. La agitación se paró al cabo de 2 h y se recuperó el producto. La reacción se siguió con un equipo GC con detector
30 FID. La conversión de (1) obtenida fue del 100% y la selectividad al diol etílico de interés (3) fue del 96%.

Se usaron 30 mg de este producto hidrogenado obtenido en 0,5 mL de etanol para envenenar 1 mg de catalizador de Lindlar (5% en peso de Pd). La mezcla se agitó durante 30 minutos a 450 revoluciones por minuto a 60 °C. Una vez pasado este tiempo, el resto de producto no depositado en el catalizador se recuperó fácilmente. Cuando el catalizador envenenado se usó para la hidrogenación de (1) de nuevo, esta no procedió.

Ejemplo 3: Intercambio isotópico hidrógeno-deuterio sobre el catalizador de Lindlar y el catalizador de Lindlar modificado.

Un reactor de lecho fijo fue cargado con 2,5 mg de catalizador de Lindlar. Tras mantener un flujo de argón de 18 ml/min durante 20 minutos, se añadieron 1 ml/min de H₂ y 1 ml/min de D₂ a la corriente de argón (flujo total de 20 ml/min). Esta mezcla de Ar, H₂ y D₂ se fluyó durante 15 minutos a través del bypass del reactor para calibrar la señal y, posteriormente, aproximadamente 15 minutos a través del lecho fijo para obtener la medida. La presión se mantuvo constante a 1 bar, y la temperatura se mantuvo a 30 °C durante todo el experimento. El mismo procedimiento experimental se repitió con una muestra de 2,5 mg de catalizador de Lindlar envenenado con cis-2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-diol, descrito según el Ejemplo 1. Los compuestos a la salida del reactor (H₂, D₂, H-D) se cuantificaron mediante espectroscopia de masas en línea (masas m/z = 2, 4 y 3, respectivamente). Los resultados indican que la formación de H-D es 30 veces menor con el catalizador de Lindlar envenenado, comparado con el catalizador de Lindlar no modificado. Los resultados se muestran en la Figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles caracterizado porque comprende, al menos, las
5 siguientes etapas:
- Una primera etapa en la que al menos, un compuesto 1,4-enediol se pone en contacto con un material que contiene un metal noble,
 - Una segunda etapa de agitación,
 - 10 - Una tercera etapa de recuperación del material obtenido.
2. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal
15 está seleccionado entre paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, y combinaciones de los mismos.
3. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según la reivindicación 2, caracterizado porque el metal
20 es paladio.
4. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto 1,4-enediol comprende entre 1 a 5 1,4-enedioles
25 distintos.
5. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto 1,4-enediol está seleccionado entre cis o trans 2,4,7,9-tetrametildecen-4,7-
30 diol, 1,4 butenediol, sus derivados sustituidos con grupos alquílicos y aromáticos o combinaciones de los mismos.
6. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles mediante el uso de 1,4-enedioles según cualquiera de las

reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque el compuesto 1,4-enediol se encuentra en proporciones individuales del 1 al 100% en peso respecto a la cantidad total de 1,4-enedioles.

- 5 7. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de 1,4-enedioles que contiene la mezcla inicial se encuentra entre el 10%-500% en peso respecto al metal.
- 10 8. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, añadir un disolvente entre la etapa primera y segunda.
- 15 9. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de 1,4-enedioles que contiene la mezcla inicial se encuentra entre el 0,1%-99% en peso respecto al disolvente.
- 20 10. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre disolventes orgánicos, agua y combinaciones de los mismos.
- 25 11. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de la primera etapa es un material de metal soportado.
- 30 12. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales según la reivindicación 11, caracterizado porque el metal es nanoparticulado y está soportado en sólidos compatibles.
13. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12,

caracterizado porque el soporte está seleccionado entre óxidos inorgánicos, carbonatos, carbón activo, zeolitas, MOFs, polímeros y combinaciones de los mismos.

5 14. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la cantidad de metal soportada está entre 0,1% hasta 99% en peso de metal respecto al peso total del material.

10 15. Procedimiento para inhibir la disociación de hidrógeno molecular en materiales y superficies de metales nobles según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un reactor batch.

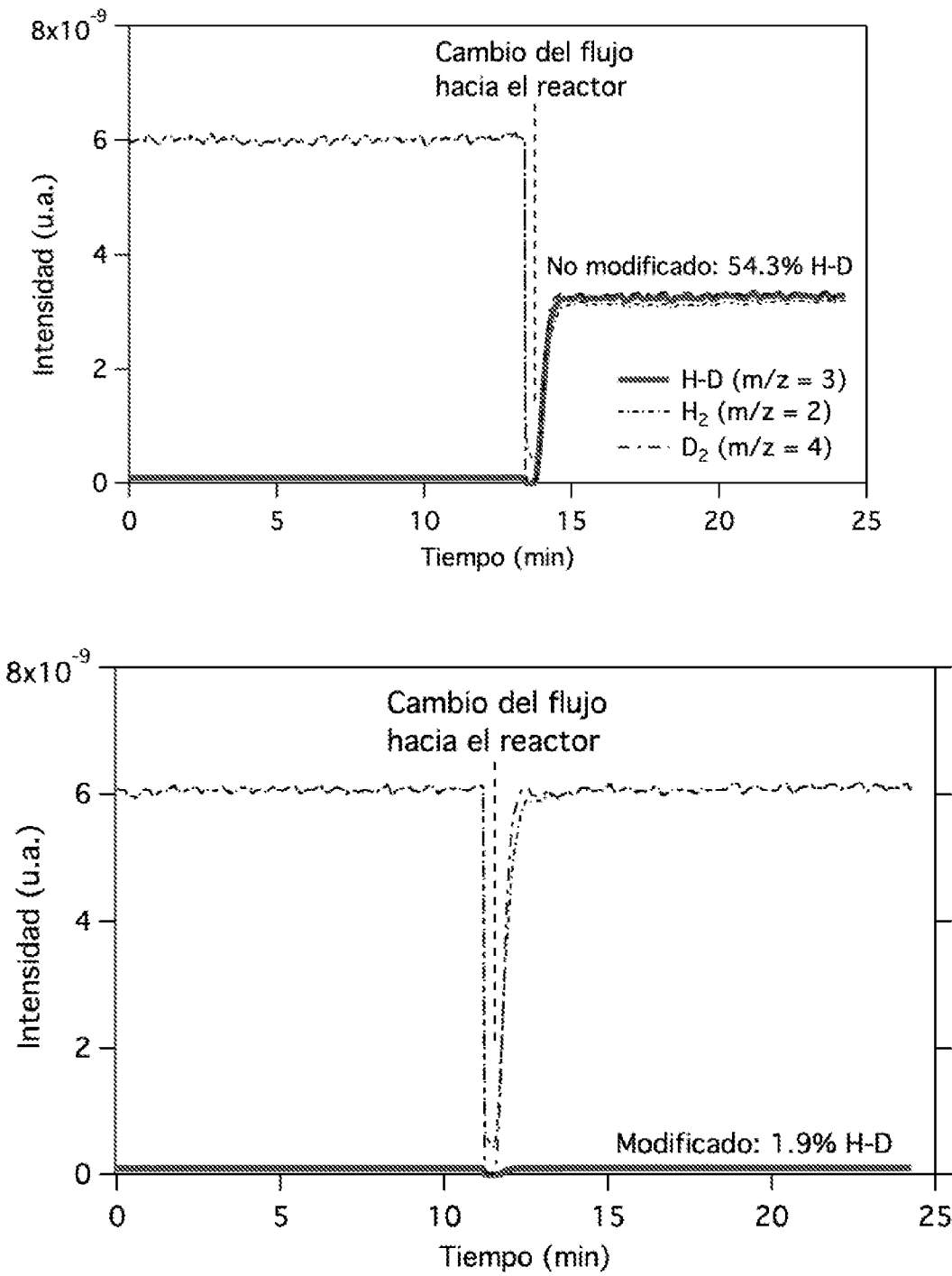


FIGURA 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2024/070312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B, C07C, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2939559 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 24/04/2023, pages 4 - 5.	
A	CN 115739077 A (XIAMEN UNIVERSITY) 07/03/2023, paragraph [0005].	
A	JORDI BALLESTEROS-SOBERANAS et al. Selective semi-hydrogenation of internal alkynes catalyzed by Pd-CaCO ₃ clusters. Journal Of Catalysis, 01/03/2022, Vol. 408, pages 43-55, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.02.020 > See abstract; sections 2-3.	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30/07/2024

Date of mailing of the international search report
(31/07/2024)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Taboada Rivas

Telephone No. 913495356

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2024/070312

Information on patent family members

Information on patent family members			
Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2939559 A1	24.04.2023	WO2023067228 A1	27.04.2023
-----	-----	-----	-----
CN115739077A	07/03/2023	NONE	
-----	-----	-----	-----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/00 (2006.01)
C07C33/025 (2006.01)
C07C33/035 (2006.01)
B01J23/44 (2006.01)
B01J31/02 (2006.01)
B01J37/04 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2024/070312

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01B, C07C, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ES 2939559 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 24/04/2023. Páginas 4 - 5.	
A	CN 115739077 A (XIAMEN UNIVERSITY) 07/03/2023. Párrafo [0005].	
A	JORDI BALLESTEROS-SOBERANAS et al. Selective semi-hydrogenation of internal alkynes catalyzed by Pd-CaCO3 clusters. Journal Of Catalysis, 01/03/2022, Vol. 408, páginas 43-55, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.02.020> Ver resumen; secciones 2-3.	

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
30/07/2024

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
31 de julio de 2024 (31/07/2024)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Taboada Rivas

Nº de teléfono 913495356

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2024/070312

Información relacionada a los miembros de familia de patentes			
Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2939559 A1	24.04.2023	WO2023067228 A1	27.04.2023
-----	-----	-----	-----
CN115739077A	07/03/2023	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

- C01B3/00 (2006.01)
- C07C33/025 (2006.01)
- C07C33/035 (2006.01)
- B01J23/44 (2006.01)
- B01J31/02 (2006.01)
- B01J37/04 (2006.01)