

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

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
6 de febrero de 2014 (06.02.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2014/020196 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

**B01J 35/00** (2006.01) **B01J 23/75** (2006.01)  
**B01J 21/16** (2006.01) **B01J 23/755** (2006.01)  
**B01J 23/745** (2006.01) **C01B 31/20** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2013/000181

(22) Fecha de presentación internacional:

27 de julio de 2013 (27.07.2013)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201231229 30 de julio de 2012 (30.07.2012) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; Centro de Transferencia Tecnología - UPCT, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo**; Centro de Transferencia Tecnología - UPCT, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **CORMA CANÓS, Avelino**; Centro de Transferencia Tecnología - UPCT, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **SASTRE CALABUIG, Francesc**; Centro de Transferencia Tecnología - UPCT, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**; C/ Los Madroños 23, Velilla de San Antonio, E-28891 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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).

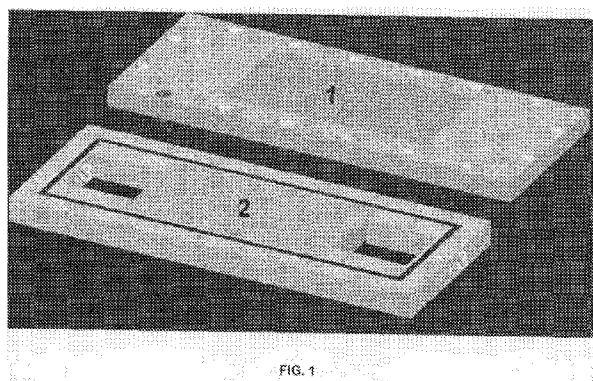
Publicada:

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

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: PHOTOCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE TO COMPOUNDS THAT CAN BE USED AS FUELS

(54) Título : REDUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE DIÓXIDO DE CARBONO A COMPUESTOS CON APLICACIÓN COMO COMBUSTIBLES



(57) Abstract: The present invention relates to a method for photochemically breaking down CO<sub>2</sub> characterised in that it includes, at least, irradiating a stream of gases with UV light.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento de rotura fotoquímica del CO<sub>2</sub> caracterizado porque comprende, al menos, irradiar con luz UV una corriente de gases.



WO 2014/020196 A1



- 
- *con reivindicaciones modificadas y declaración (Art. 19(1))*

## REDUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE DIÓXIDO DE CARBONO A COMPUESTOS CON APLICACIÓN COMO COMBUSTIBLES

### DESCRIPCIÓN

5

#### Campo de invención

La presente invención describe un procedimiento para la reducción de dióxido de carbono a CO o compuestos orgánicos conteniendo hidrógeno que puedan tener  
10 aplicación como combustibles basado en empleo de radiación ultravioleta.

#### Estado de la técnica

El empleo masivo de combustibles fósiles ha dado lugar a problemas derivados del  
15 calentamiento global de la atmósfera. Por otra parte, existen unas reservas limitadas en este tipo de combustibles. Por estos dos motivos, juntamente con la necesidad de reducir la dependencia energética de los países industrializados existe un interés creciente en la sustitución de estos combustibles fósiles por otros alternativos. En este contexto, la transformación del CO<sub>2</sub> en compuestos reducidos que puedan ser  
20 empleados como combustibles es de gran interés.

Una de las alternativas que ha sido considerada es la transformación directa del CO<sub>2</sub> con la luz del sol para dar lugar a mezclas de CO<sub>2</sub> metanol, metano, y otros compuestos orgánicos conteniendo hidrógeno tales como ácido fórmico,  
25 formaldehído, hidrocarburos de más de un carbono por nombrar algunos de estos compuestos. El principal problema de la transformación directa de CO<sub>2</sub> con luz solar es la falta de fotocatalizadores eficientes que absorbiendo los fotones procedentes del Sol que llega a la superficie de la Tierra sean capaz de transformarlos eficientemente en energía química para llevar a cabo la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>.

30

Frente a la transformación fotocatalítica del CO<sub>2</sub> con luz solar existen procedimientos indirectos donde una fuente primaria de energía renovable es transformada en electricidad y ésta es subsecuentemente empleada para convertir el CO<sub>2</sub> en productos de interés como combustibles o para la industria química. En esta

- metodología los ejemplos más destacados se encuentran en procedimientos electroquímicos de reducción del  $\text{CO}_2$  con electrodos especiales que con alguna selectividad, producen la reducción del  $\text{CO}_2$  a metano, hidrocarburos con más de un carbono o bien a CO y metanol. Estas estrategias se basan en que existan fuentes
- 5 primarias de energía adecuadas y que éstas se transformen eficientemente en energía eléctrica. La ventaja de esta metodología consiste en que la generación de energía eléctrica a partir de estas fuentes primarias se encuentra bien desarrollada y se puede llevar a cabo con eficiencias muy superiores a la de la transformación directa fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ . Así por ejemplo celdas fotovoltáicas a base de silicio
- 10 cristalino son capaces de convertir la radiación solar en energía eléctrica con una eficiencia en torno al 40% que es muy superior al de las transformaciones fotocatalíticas directas que transcurren con eficiencia tan sumamente bajas que son generalmente difíciles de determinar.
- 15 De forma sorpresiva en la presente invención hemos observado que la excitación fotoquímica directa del  $\text{CO}_2$  con fotones de energía apropiada puede producir la ruptura del enlace C-O del  $\text{CO}_2$  dando lugar, con una selectividad completa a CO, y que esta ruptura puede incrementarse cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de un sólido.

20

### **Descripción de la invención**

- El dióxido de carbono presenta una absorción en la zona del UV profundo con estructura vibracional definida centrada en torno a 190 nm. La irradiación fotoquímica
- 25 con fotones de longitud de onda adecuada produce la excitación electrónica de esta molécula con la promoción de un electrón desde el HOMO al LUMO lo cual puede dar lugar a una reacción fotoquímica. La presente invención hemos observado que de forma inesperada la irradiación de  $\text{CO}_2$  en fase gas en la zona denominada del UV profundo ( $\lambda < 200$  nm) produce la ruptura del  $\text{CO}_2$  y la formación de, entre otros,  $\text{O}_2$  y
- 30 CO.

La presente invención se refiere a un procedimiento de rotura fotoquímica del  $\text{CO}_2$  que comprende, al menos, irradiar con luz UV una corriente de gases en ausencia o presencia de un sólido. Según una realización particular el procedimiento se lleva a

cabo en presencia de un sólido. Dicho sólido, puede estar seleccionado entre óxidos metálicos, óxidos dobles, hidrotalcitas y combinaciones de los mismos.

El proceso descrito en la presente invención es mucho más efectivo cuando la  
5 ruptura se lleva a cabo en presencia de un sólido que interaccione con el CO<sub>2</sub>. Según una realización particular, el sólido es una hidrotalcita, preferentemente seleccionada entre hidrotalcita de magnesio y aluminio en su forma carbonato, hidrotalcita de cinc y titanio en su forma carbonato y combinaciones de las mismas.

10 Según una realización particular, el óxido metálico puede comprender, o no, nanopartículas metálicas. Según una realización preferida el óxido es un óxido de níquel que comprende nanopartículas de níquel metálico.

Según otra realización preferente de la presente invención, el óxido metálico puede  
15 estar seleccionado entre óxido de hierro, óxido de cobalto y combinaciones de los mismos, y además dichos óxidos se pueden encontrar en cualquiera de sus fases.

El reactor empleado en el procedimiento puede consistir en una cámara ortogonal de  
300 ml de capacidad y de dimensiones 10×5 cm<sup>2</sup> con un orificio de entrada y otro de  
20 salida, donde se adaptan las válvulas que permiten la entrada de gases en la cámara y su evacuación, así como la toma de muestras. También es posible determinar la temperatura mediante una sonda termopar introducida en el interior de la cámara y controlar la presión de la cámara mediante un manómetro. La cámara permite alojar un sólido en su interior que estará en contacto con la fase gaseosa durante la  
25 irradiación.

Los experimentos llevados a cabo son en su mayoría en condiciones de presión y temperatura ambiente, aunque los gases pueden sufrir un aumento de temperatura como consecuencia de su irradiación pudiendo alcanzar temperaturas de hasta 60  
30 °C.

Según una realización particular de la presente invención, la radiación UV se lleva a cabo con lámparas que emiten en longitudes de onda inferior a 200 nm.

Según una realización favorita, la cara superior de la cámara mencionada anteriormente puede consistir en una placa de cuarzo sintético transparente a las radiaciones superiores a 180 nm. En esta realización, la lámpara que se utiliza es una lámpara de mercurio de baja presión conteniendo radiaciones de 185 nm. En este caso, esta cámara hermética se puede iluminar por la parte superior mediante un conjunto de tres lámparas de vapor de Hg de baja presión. La emisión de estas lámparas consiste fundamentalmente en dos picos cuasi monocromáticos centrados a 185 nm y 254 nm respectivamente. Ensayos donde se filtra la radiación 185 nm y se ilumina la cámara con las mismas lámparas pero dejando transmitir únicamente la radiación a 254 nm demuestran que esta irradiación es ineficaz para promover la ruptura fotolítica del CO<sub>2</sub> a CO, la cual se produce únicamente cuando el sistema se irradia con 185 nm.

Según otra realización favorita, la cara superior de la cámara mencionada anteriormente puede consistir en una placa de fluoruro de magnesio. En estos casos, en lugar de lámparas de mercurio el proceso fotoquímico de la presente invención puede llevarse a cabo con otro tipo de lámparas, o radiaciones que también produzcan la excitación del CO<sub>2</sub>. En particular lámparas de deuterio con emisión cuasi monocromática a 160 nm pueden ser también eficaces para el proceso de ruptura fotoquímica del CO<sub>2</sub>. De esta manera, según otra realización favorita, la lámpara utilizada en el presente procedimiento es una lámpara de deuterio gas presentando un pico de emisión a 165 nm.

Para el caso de lámparas de Hg, la potencia de la cada una de ellas puede ser de 4 W, dando una irradiancia sobre la superficie del fotorreactor de 71.7 W/m<sup>2</sup>. Las irradiaciones se pueden llevar a cabo con módulos de varias lámparas a fin de aumentar la conversión.

La tabla 1 resume datos de conversión del CO<sub>2</sub> y selectividad a los productos en función del tiempo de irradiación.

Tabla 1

| Tiempo (h) | Conversión (%) | Balance Molar | Selectividad (%) |        |
|------------|----------------|---------------|------------------|--------|
|            |                |               | CO               | Metano |
| 1          | 0.20           | 99.8          | 100              | 0      |
| 2          | 0.28           | 99.7          | 63.04            | 36.95  |
| 5          | 3.83           | 96.2          | 57.31            | 42.68  |
| 14         | 5.86           | 94.4          | 83.97            | 16.02  |

Estimación del rendimiento cuántico de ruptura del CO<sub>2</sub> a CO considerando la radiación como monocromática y medida a conversiones entorno a 0.5% CO<sub>2</sub> indican  
 5 que se alcanzan rendimientos cuánticos del 2 %. Estos rendimientos cuánticos son muy superiores a los que se consiguen actualmente en la transformación fotocatalítica del CO<sub>2</sub>.

Según el proceso de la presente invención, la corriente de gases comprende, al  
 10 menos CO<sub>2</sub>. Según la presente invención, el producto que se obtiene comprende, al menos, CO y oxígeno.

Según otra realización particular, la corriente de gases comprende, al menos, otro compuesto que aporta átomos de hidrógeno. Este compuesto puede estar  
 15 seleccionado entre hidrógeno, agua, amoníaco, sulfhídrico, hidrocarburos y mezcla de ellos, preferentemente entre agua, hidrógeno o mezclas de ellos.

Según la presente invención, en el caso en que la corriente de gases comprenda, además, hidrógeno, el producto que se obtiene comprende, al menos, CO y metano.

20

Según la presente invención, en el caso en que la corriente de gases comprenda, además, vapor de agua, el producto que se obtiene comprende, al menos, CO e hidrógeno.

25 Según una realización preferida, experimentos análogos empleando fotones de longitud de onda 185 nm donde se irradia una mezcla de CO<sub>2</sub> junto con hidrógeno, conducen a la formación de metano con una alta selectividad, detectándose en estas

condiciones la presencia de cantidades muy inferiores de CO. El seguimiento del perfil temporal de la formación de productos (Figura 3) indica que el CO es el producto primario, pero inestable de la irradiación, que mantiene una cantidad estacionaria, en torno al 1 % durante el transcurso de la reacción. En contraste el

5 metano aparece como un producto secundario de la reacción como se manifiesta por la observación de un periodo de inducción en las primeras horas de irradiación. A tiempos largos las curvas de conversión de CO<sub>2</sub> y rendimiento de metano son prácticamente coincidentes, lo que da una idea de la gran selectividad del proceso, el cual transcurre a temperatura de 60 °C o inferior. Conviene indicar que en estos

10 experimentos se ha observado que la conversión del CO<sub>2</sub> y rendimiento de metano crecen con el tiempo de irradiación llegándose a alcanzar conversiones de CO<sub>2</sub> superiores al 30 % si los tiempos de irradiación son suficientemente largos.

Según otra realización particular, también se pueden llevar a cabo irradiaciones de

15 mezclas de CO<sub>2</sub> con vapor de H<sub>2</sub>O. En este caso la conversión del CO<sub>2</sub> progresa más lentamente que para irradiaciones de CO<sub>2</sub> puro o CO<sub>2</sub> con hidrógeno. El motivo de ello es la fuerte absorción del agua en la zona del UV profundo a las longitudes de onda de la irradiación. No obstante la irradiación de mezclas de CO<sub>2</sub> con vapor de agua conduce a la formación de hidrógeno, metano y oxígeno. Controles donde se

20 somete a irradiación vapor de agua, permiten la observación de hidrógeno por ruptura fotoquímica del agua. A la vista de estos resultados se propone que el hidrógeno y parte del oxígeno observados provienen de la descomposición del agua, mientras que el metano proviene de la fotorreducción del CO<sub>2</sub> (Ver figura 4).

25 Las irradiaciones de CO<sub>2</sub> pueden llevarse a cabo en fase gas en un reactor con superficies inertes o alternatively, puede estar presente en la cámara un sólido que promueva la reacción fotoquímica. Como resultado de la presente invención se ha observado que ciertos sólidos de naturaleza básica son capaces de promover la fotorreducción de CO<sub>2</sub> con eficiencias superiores a las reacciones en las que estos

30 sólidos se encuentran ausentes. Un ejemplo de la presente invención que muestra la influencia de sólidos en la conversión de CO<sub>2</sub>, lo constituye hidrotalcitas de Mg/Al y Zn/Ti. Las hidrotalcitas son sólidos laminares constituidos por dos metales con diferente valencia que definen láminas de un átomo metálico de espesor con carga positiva. La compensación de la carga positiva de las láminas requiere la presencia

de aniones de compensación lo cuales se colocan en los espacios interlaminares. El carbonato es uno de los aniones más comúnmente empleados en este tipo de materiales. Hidrotalcitas de Mg/Al teniendo carbonato como anión de compensación son sólidos básicos que tienen la interacción con CO<sub>2</sub>. Esta interacción conduce a una fuerte fisisorción del CO<sub>2</sub> sobre el material. Además el material puede actuar como fotocatalizador interviniendo en el mecanismo de la reacción y aumentando la eficiencia del proceso. Este efecto de los materiales sólidos aumentando la conversión del CO<sub>2</sub> es especialmente notable cuando la irradiación del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en presencia de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> u otras fuentes de hidrógeno.

10

### **Descripción de figuras**

**Figura 1:** Esta figura muestra el esquema del reactor que se puede emplear en la ruptura del dióxido de carbono. Los componentes de este reactor se encuentran indicados en el esquema y corresponden a la venta de cuarzo sintético (1), catalizador (2), entradas y salidas gases (3).

**Figura 2:** Esta figura presenta el espectro de emisión de la lámpara de mercurio de baja presión la cual presenta dos líneas de emisión cuasi monocromáticas que poseen una intensidad relativa de 1 a 4. La primera banda, a longitudes de onda más corta, aparece a 185nm. Correspondiente a la zona del UV profundo. El segundo pico aparece a 254nm, en la zona del UV y es ineficaz en la ruptura directa del CO<sub>2</sub>. La potencia luminosa de la lámpara de mercurio empleada, correspondiente al pico de 185nm fue de 86 w/m<sup>2</sup>.

25

**Figura 3:** Esta figura presenta los perfiles temporales de la conversión de CO<sub>2</sub> (■) y los rendimientos de metano (▲) y CO (●). Estas curvas han sido obtenidas en la radiación de una mezcla de hidrógeno (44%) CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> irradiadas con luz de a 45 °C el recuadro insertado corresponde a una ampliación de los perfiles temporales a tiempos de irradiación cortos donde se ve que el CO es el producto primario de la radiación y que el CH<sub>4</sub> presenta un periodo de inducción en los primeros instantes de reacción.

30

**Figura 4:** Perfil temporal de la conversión del CO<sub>2</sub> (■, eje vertical izquierda). H<sub>2</sub> (▲, eje vertical derecha) y CH<sub>4</sub> (●, eje vertical derecha) medidos en la irradiación de CO<sub>2</sub> saturado con vapor de agua con luz ultravioleta de 185nm. Las condiciones de radiación fueron una mezcla de CO<sub>2</sub> (9.5%) y nitrógeno (60.5%) saturado con agua que fue irradiada con una lámpara de mercurio emitiendo a 185nm y una temperatura de 60 °C.

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. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## **Ejemplos**

### **Ejemplo 1: irradiación del CO<sub>2</sub> puro.**

Una corriente de nitrógeno conteniendo 9,5% CO<sub>2</sub> se burbujea a través de sulfúrico a fin de eliminar restos de humedad y esta corriente sirve para cargar el reactor que se muestra en la figura 1 de la invención. La temperatura del reactor se mantiene a -8 °C mediante una corriente de nitrógeno frío que se circula a modo de refrigerante por el exterior del reactor. Una vez cargado el reactor con la mezcla de nitrógeno y CO<sub>2</sub> se cierra la válvula de entrada y se procede a la irradiación con tres lámparas de mercurio de media presión. El curso de la reacción se sigue analizando periódicamente alícuotas del gas, contenido en el interior del reactor que se extrae mediante una jeringuilla para análisis de gases que posee una válvula para cerrar la salida. El contenido de la jeringuilla se inyecta en un cromatógrafo de gases que posee tres columnas que permiten analizar simultáneamente la presencia de CO<sub>2</sub> y CO (Molsieve 5A con un detector TCD) hidrocarburos C1 a C5 (columna de alúmina plot, utilizando He como gas portador y FID como detector) La tercera columna analizaría la formación del hidrógeno (Columna Hiher speQ microempaquetada con detector TCD) que en este presente ejemplo no se detecta como producto.

**Ejemplo 2: Irradiación de CO<sub>2</sub> conteniendo Hidrógeno.**

El reactor indicado en la figura 1 se carga con una mezcla de gases constituida por nitrógeno 45% hidrógeno 44% y CO<sub>2</sub> 9.5%. Esta mezcla se irradia con una lámpara de mercurio emitiendo a 185 nm y el curso temporal de los productos se determina mediante inyección en cromatografía de gases de una alícuota mediante una jeringuilla apropiada. La figura 3 presenta el perfil temporal y la evolución de los productos con el transcurso de la irradiación. Se observa que la mezcla está constituida por metano y cantidades menores de CO.

10

**Ejemplo 3: irradiación de mezclas de CO<sub>2</sub> con agua.**

El reactor indicado en la figura 1 se carga con una corriente gaseosa constituida por nitrógeno y CO<sub>2</sub> 9.5% la cual se satura con vapor de agua al ser burbujeada a través de un borboteador a temperatura ambiente. El curso de la reacción se sigue como en el ejemplo 1 analizando la composición mediante un cromatógrafo de gases para análisis rápido de gases de refinería de la marca Bruker que posee tres canales cromatográficos. Los resultados obtenidos se indican en la figura 4.

20 **Ejemplo 4: Irradiación de mezclas de CO<sub>2</sub> y agua en presencia de Hidrotalcita de Zn/Ti.**

Este ejemplo requiere el empleo como fotocatalizador de una hidrotalcita sintética de Zn/Ti, la cual se prepara por precipitación en medio metanólico de sales de Zn y titanio por descomposición de urea tal como se describe en el estado del arte para la preparación de estos materiales. Tras la síntesis de la hidrotalcita de Zn/Ti y su caracterización, fundamentalmente por técnicas analíticas (contenido de Zn y titanio) estructurales (difracción de rayos x de polvo) y microscopia tanto de barrido como de transmisión (morfología de las partículas y estructura laminar de las mismas), el material se seca a 60 °C. Muestras de 250 mg de esta hidrotalcita en forma de polvo y seca se coloca de forma homogénea en el interior del fotorreactor soportado sobre una bandeja de aluminio que está expuesta a las radiaciones provenientes de las lámparas de mercurio. Tras la colocación en el interior del reactor del fotocatalizador que en este ejemplo consiste en hidrotalcita de Zn/Ti en forma de carbonato, el

30

- reactor se cierra y se llena con un gas cuya composición es nitrógeno y CO<sub>2</sub> (9.5 %) saturado con vapor de agua. El curso de la reacción fotoquímica se siguió determinando la composición de la fase gaseosa. Terminada la reacción el cuerpo del fotorreactor se abre recuperándose el fotocatalizador el cual es sometido a un
- 5 proceso de extracción sólido líquido con agua sin que se llegue a detectar la presencia de ningún fotoproducto adsorbido.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de rotura fotoquímica del  $\text{CO}_2$  caracterizado porque comprende, al menos, irradiar con luz UV una corriente de gases.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un sólido.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la irradiación se lleva a cabo en presencia de un sólido seleccionado entre óxidos metálicos, óxidos dobles, hidrotalcitas y combinaciones de los mismos.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el sólido es una hidrotalcita.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la hidrotalcita es una hidrotalcita de magnesio y aluminio en su forma carbonato.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el sólido es una hidrotalcita de cinc y titanio en su forma carbonato.
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido metálico contiene nanopartículas metálicas.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el óxido metálico es óxido de níquel conteniendo nanopartículas de níquel metálico.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido metálico está seleccionado entre óxido de hierro, óxido de cobalto y combinaciones de los mismos en cualquiera de sus fases.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la radiación UV se realiza con lámparas que emiten en longitudes de onda inferior a 200 nm.
- 25 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la lámpara es una lámpara de mercurio de baja presión conteniendo radiaciones de 185 nm.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la lámpara es una lámpara de deuterio gas presentando un pico de emisión a 165 nm.
- 30 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la corriente de gases comprende, al menos  $\text{CO}_2$ .
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el producto que se obtiene comprende, al menos, CO y Oxígeno.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la corriente de gases comprende, al menos, otro compuesto que aporta átomos de hidrógeno.
- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho compuesto está seleccionado entre hidrógeno, agua, amoníaco, sulfhídrico, hidrocarburos y mezcla de ellos.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho compuesto es hidrógeno.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque dicho compuesto es agua.
19. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el producto que se obtiene comprende, al menos, CO y metano.
20. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el producto que se obtiene comprende, al menos, CO e hidrógeno.
- 15 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en el interior de los microporos y mesoporos del sólido.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS  
recibidas por la oficina Internacional el 3 de enero de 2014 (03.01.14)  
+ DECLARACIÓN

**(Reivindicación 1 limitada por fusión con la 10, y reivindicación 10  
suprimida)**

- 6      1. Procedimiento de rotura fotoquímica del CO<sub>2</sub> caracterizado porque comprende, al menos, irradiar una corriente de gases con luz UV de longitud de onda inferior a 200 nm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un sólido.
- 10     3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la irradiación se lleva a cabo en presencia de un sólido seleccionado entre óxidos metálicos, óxidos dobles, hidrotalcitas y combinaciones de los mismos.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el sólido es una hidrotalcita.
- 15     5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la hidrotalcita es una hidrotalcita de magnesio y aluminio en su forma carbonato.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el sólido es una hidrotalcita de cinc y titanio en su forma carbonato.
7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido
- 20     metálico contiene nanopartículas metálicas.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el óxido metálico es óxido de níquel conteniendo nanopartículas de níquel metálico.
9. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido metálico está seleccionado entre óxido de hierro, óxido de cobalto y
- 25     combinaciones de los mismos en cualquiera de sus fases.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la radiación UV se realiza con una lámpara de mercurio de baja presión conteniendo radiaciones de 185 nm.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la radiación UV
- 30     se realiza con una lámpara de deuterio gas presentando un pico de emisión a 165 nm.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la corriente de gases comprende, al menos CO<sub>2</sub>.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el producto que se obtiene comprende, al menos, CO y Oxígeno.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la corriente de gases comprende, al menos, otro compuesto que  
5 aporta átomos de hidrógeno.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho compuesto está seleccionado entre hidrógeno, agua, amoníaco, sulfhídrico, hidrocarburos y mezcla de ellos.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho  
10 compuesto es hidrógeno.
17. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho compuesto es agua.
18. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el producto que se obtiene comprende, al menos, CO y metano.
19. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el producto  
15 que se obtiene comprende, al menos, CO e hidrógeno.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en el interior de los microporos y mesoporos del sólido.

**DECLARACIÓN SEGÚN EL ARTÍCULO 19.1 DEL PCT**

Se aportan nuevas hojas 11 y 12 con las reivindicaciones modificadas - 1 a 20 – que sustituyen las reivindicaciones 1 a 21 originales:

- la reivindicación 1 ha sido modificada incluyendo el requisito de que la luz ultravioleta debe tener una longitud de onda menor de 200 nm. Esta característica reduce el ámbito de protección y distingue la reivindicación del estado de la técnica citado en el Informe de Búsqueda Internacional,
- la reivindicación 10 ha sido suprimida al estar su objeto incluido en la nueva reivindicación 1.
- en las nuevas reivindicaciones 10 y 11 se ha sustituido la expresión "la lámpara es" por "la radiación se realiza con" de modo que el texto se lea correctamente después de haber suprimido la reivindicación 10 de la que dependían, y ahora se han hecho dependientes de la reivindicación 1,
- las reivindicaciones originales 11 a 21 han sido renumeradas como 10 a 20 y la dependencia adaptada en los casos necesarios.
- el resto de reivindicaciones 2 a 9 originales no han sido modificadas.

Se declara además que el soporte para la modificación de la reivindicación 1 está en la descripción, página 3, última línea, así como en la reivindicación 10 original.

## FIGURAS

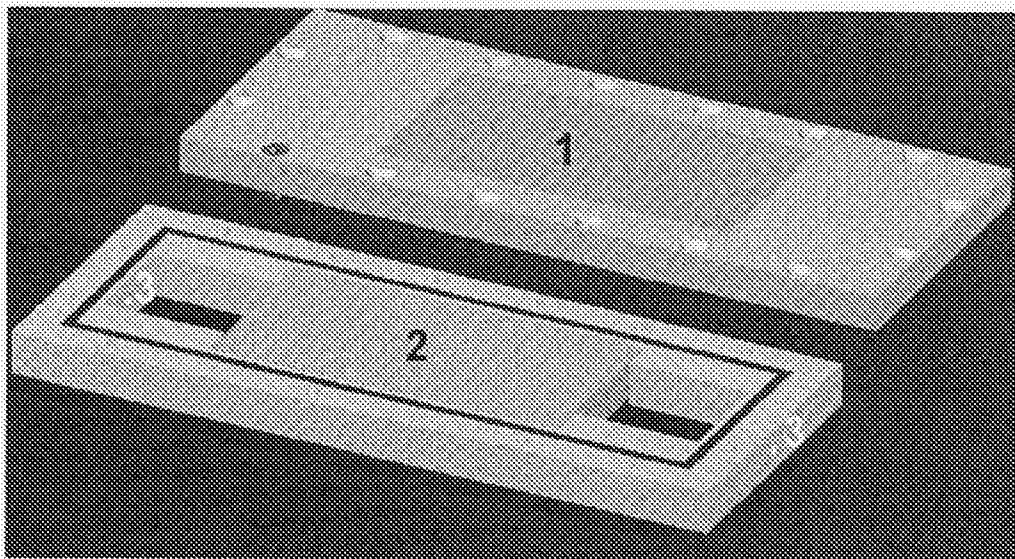


FIG. 1

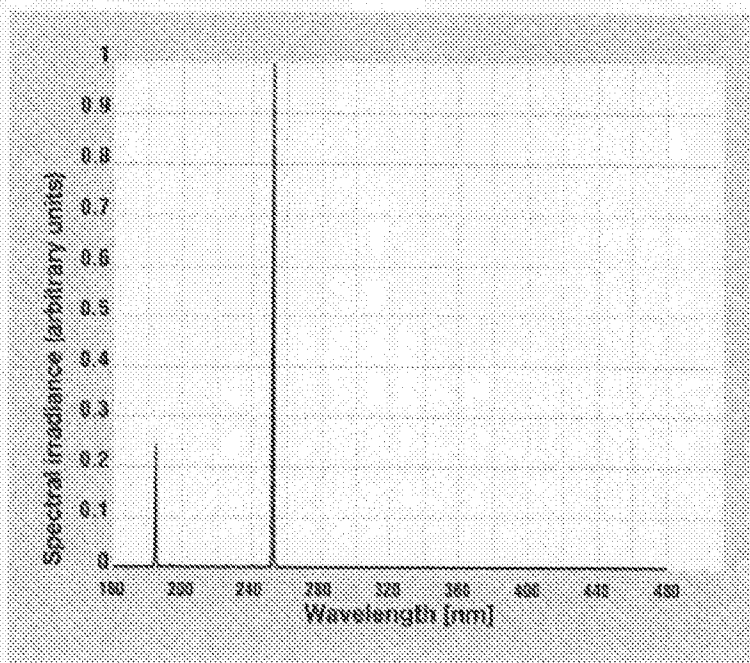


FIG. 2

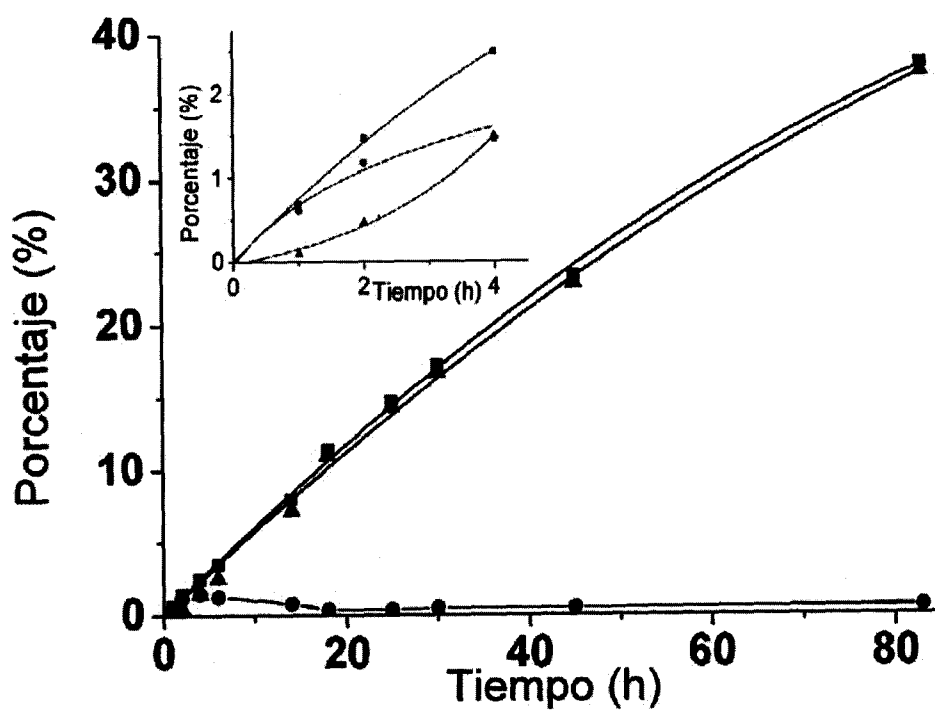


FIG. 3

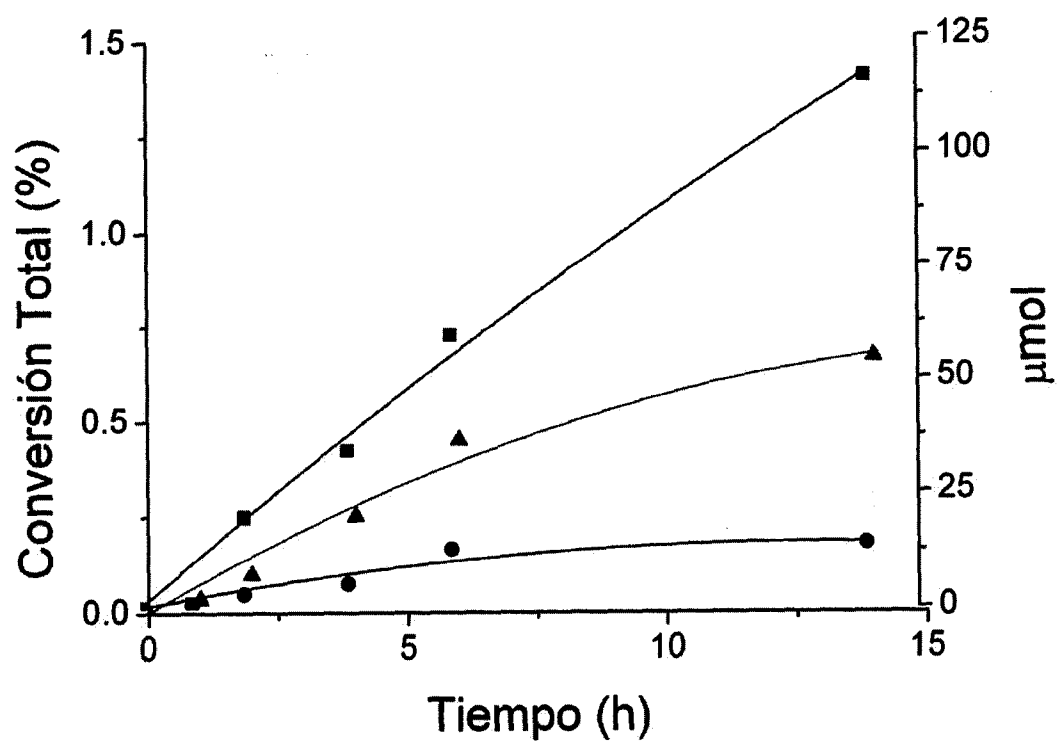


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000181

## 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)

**B01J, C01B**

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, WPI, INVENES, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC.**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KUMAR, S. et al. Hydrotalcites as photocatalysts for reduction of carbon dioxide. Department of chemical engineering indian institute of technology [on line], Madras. May 2011, retrieved [20.10.2013]. Retrieved from internet: <a href="http://catalysis.eprints.iitm.ac.in/2090/1/Sushil_MAIN__M%5B1%5D.Tech_Thesis_.pdf">http://catalysis.eprints.iitm.ac.in/2090/1/Sushil_MAIN__M%5B1%5D.Tech_Thesis_.pdf</a> . 1.4-1.9; 2.1; 2.5; 4.2; Abstract and conclusions. | 1-5,13-21             |
| X         | AHMED, N et al. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts. Catalysis Today. September 2011, Vol.185, pages 263-269. Abstract, 2.3 and 3.2.                                                                                                                                                                                                                                                           | 1-4,13-17             |

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

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                         |
| "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) | "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                                                                |
| "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.                                                                                           | "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 |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                               |

Date of the actual completion of the international search  
**04/11/2013**

Date of mailing of the international search report  
**(08/11/2013)**

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. González Rodríguez

Telephone No. 91 3493290

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000181

| C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                  |                       |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category *                                            | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
| X                                                     | MORI, K et al. Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> with H <sub>2</sub> O on various titanium oxide photocatalysts. RCS Advances, January 2012, Vol.2, pages 3165-3172. Abstract, Introduction, Scheme 1 and Conclusions. | 1-3,13-16,18,20,21    |
| X                                                     | AURIAN-BLAJENI B et al. Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials. Solar Energy, 1980, Vol. 25, N° 2, pages: 165-170. Abstract, Results and discussion, Table 2.      | 1-3,9,13-16,18        |
| X                                                     | JP 2009275033 A (MORIYA ICHIRO) 26/11/2009, abstract [on line] retrieved from EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.                                                                                                                          | 1-3,9,13-16,18        |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000181

Information on patent family members

| Patent document cited<br>in the search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-----------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP2009275033 A                                | 26.11.2009          | NONE                       |                     |
| -----                                         | -----               | -----                      | -----               |

**CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*B01J35/00* (2006.01)

*B01J21/16* (2006.01)

*B01J23/745* (2006.01)

*B01J23/75* (2006.01)

*B01J23/755* (2006.01)

*C01B31/20* (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/000181

## 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)

**B01J, C01B**

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, WPI, INVENES, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC.**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| X          | KUMAR, S. et al. Hydrotalcites as photocatalysts for reduction of carbon dioxide. Department of chemical engineering indian institute of technology [en línea], Madras. Mayo 2011, recuperado [20.10.2013]. Recuperado de internet: <a href="http://catalysis.eprints.iitm.ac.in/2090/1/Sushil_MAIN__M%5B1%5D.Tech_Thesis_.pdf">http://catalysis.eprints.iitm.ac.in/2090/1/Sushil_MAIN__M%5B1%5D.Tech_Thesis_.pdf</a> . Puntos 1.4-1.9; 2.1; 2.5; 4.2; Resumen y conclusiones. | 1-5,13-21                              |
| X          | AHMED, N et al. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts. Catalysis Today. Septiembre 2011, Vol.185, páginas 263-269. Resumen, puntos 2.3 y 3.2.                                                                                                                                                                                                                                                           | 1-4,13-17                              |

☒ 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.

**04/11/2013**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.

**08 de noviembre de 2013 (08/11/2013)**

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. González Rodríguez**

Nº de teléfono 91 3493290

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional n°

PCT/ES2013/000181

| C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES |                                                                                                                                                                                                                                 |                                        |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Categoría *                                          | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                                                                                                                        | Relevante para las reivindicaciones n° |
| X                                                    | MORI, K et al. Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> with H <sub>2</sub> O on various titanium oxide photocatalysts. RCS Advances, Enero 2012, Vol.2, páginas 3165-3172. Resumen, Introducción, Esquema 1 y Conclusiones. | 1-3,13-16,18,20,21                     |
| X                                                    | AURIAN-BLAJENI B et al. Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials. Solar Energy, 1980, Vol. 25, N° 2, páginas: 165-170. Resumen, Resultados y discusión, Tabla 2.    | 1-3,9,13-16,18                         |
| X                                                    | JP 2009275033 A (MORIYA ICHIRO) 26/11/2009, resumen [en línea] recuperado de EPODOC/EPO y WPI/DERWENT.                                                                                                                          | 1-3,9,13-16,18                         |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/000181

| Documento de patente citado<br>en el informe de búsqueda | Fecha de<br>Publicación | Miembro(s) de la<br>familia de patentes | Fecha de<br>Publicación |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| JP2009275033 A<br>-----                                  | 26.11.2009<br>-----     | NINGUNO<br>-----                        | -----                   |

## CLASIFICACIONES DE INVENCION

***B01J35/00*** (2006.01)

***B01J21/16*** (2006.01)

***B01J23/745*** (2006.01)

***B01J23/75*** (2006.01)

***B01J23/755*** (2006.01)

***C01B31/20*** (2006.01)