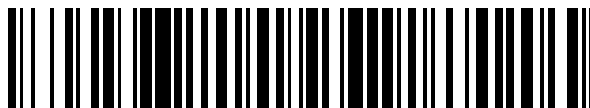


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 828 458**

21 Número de solicitud: 201931042

51 Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
C07C 1/12 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)
C10L 3/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.11.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.05.2021

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (50.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;
HEYDORN, Patricia Concepción y
CORED BANDRÉS, Jorge**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **CATALIZADOR PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANO A BAJAS TEMPERATURAS**

57 Resumen:

La presente invención describe un procedimiento de preparación de un catalizador de rutenio con una matriz de carbón que comprende, al menos, las siguientes etapas:

- Mezcla de un compuesto de rutenio con un compuesto orgánico en presencia de un disolvente.
- Someterse a condiciones hidrotermal.
- Lavado y secado.

el material obtenido según dicho procedimiento y su uso en reacciones de hidrogenación de CO₂ a metano a bajas temperaturas.

ES 2 828 458 A1

DESCRIPCIÓN**CATALIZADOR PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANO A BAJAS TEMPERATURAS**

5

La presente invención se refiere a un catalizador de Rutenio embebido en una matriz de carbón con una alta eficiencia catalítica a temperaturas de reacción bajas (< 200 °C) en la hidrogenación del CO₂ a metano. El catalizador es preparado mediante un método de síntesis hidrotermal a temperaturas < 200 °C. El presente catalizador muestra un rendimiento espacio-tiempo a metano de 8.8 mol_{CH₄}·L⁻¹·h⁻¹ (3.2 μmol_{CH₄}·s⁻¹·g_{cat}⁻¹) a 160 °C, operando a presión atmosférica, 21428 h⁻¹ velocidad espacial y relación H₂/CO₂ 3; y 160.8 mol_{CH₄}·L⁻¹·h⁻¹ (57.3 μmol_{CH₄}·s⁻¹·g_{cat}⁻¹) a 200 °C, 20 bar, 21428 h⁻¹ y H₂/CO₂ = 3.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El uso de CO₂ ha atraído gran atención como materia prima alternativa al uso de fuentes de combustibles fósiles para la síntesis de productos químicos y combustibles. Entre los diferentes procesos catalíticos, la obtención de metano por hidrogenación de CO₂ es de particular interés, dado que permite almacenar el excedente de energía renovable en forma de CH₄, siendo éste fácilmente transportable en los sistemas de conducción actual. La mayoría de los procesos de obtención de metano por hidrogenación de CO₂ son procesos térmicos que a diferencia de los procesos electrocatalíticos y foto-catalíticos, son mucho más eficientes. Los catalizadores propuestos en patentes y en la literatura para la producción de CH₄ a partir de CO₂ se basan en metales como Ni, Ru, Pd, Rh, mono o multimetálicos, con o sin promotores (Na, K, Cs, elementos de tierras raras...) soportados en diferentes óxidos metálicos (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂) o materiales de carbón (CNT dopado con N). Por ejemplo, CN1107078A describe un catalizador compuesto por Ni (2-40 %) Ru (0.1-7 wt%) y sepiolita (60-98 %) que opera a temperaturas de reacción de 400-450 °C, velocidad espacial de 6000-9000 h⁻¹, presión atmosférica y relación molar H₂/CO₂ de 4, lo que da un rendimiento espacio-tiempo de metano de 58 mol·L⁻¹·h⁻¹. JP01261202 describe un catalizador de rutenio en un soporte de alúmina, que opera a 300-400 °C, velocidad espacial 670 h⁻¹ y presión de 0.2 MPa para lograr una conversión del 100% de CO₂. En dicho documento no se dan resultados a temperaturas de reacción ≤ 200 °C. La

producción de metano a baja temperatura es reportada por D.P. Becker et al (Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 8117-8128) empleando un catalizador Ru/TiO₂ sintetizado por impregnación de una suspensión coloidal de nanopartículas de RuO₂ en TiO₂ (P25). Se obtiene 0.9 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ a 165 °C y 2.57 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ a 200 °C con un tiempo de contacto de 1.6 $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (F/W), H₂/CO₂ = 4 y presión atmosférica. US4847231 muestra la producción de metano por irradiación con luz Xe a temperaturas de 25 °C utilizando una mezcla de Ru y RuO_x soportado en un soporte de óxido metálico fotosensible. La reducción de CO₂ foto-asistida produce CH₄ con una velocidad inicial de 116 $\mu\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ a 46 °C utilizando un reactor de 20 cm³ que contiene 1 mL de CO₂ y 12 mL de H₂ e iluminado con una lámpara Xe de alta presión de 150 vatios a una intensidad de 0.08 W·cm⁻². Esto resulta en 450 μL CH₄ en 5 h a 46 °C. US3787468 describe la producción de metano a baja temperatura empleando un catalizador de Ru metal dopado sobre una lámina de WO_x (85:15 wt%) y utilizando una configuración electroquímica que funciona como reactor catalítico sin potencial eléctrico. La concentración de metano en el gas efluente es de alrededor de 3000 ppm a 140 °C utilizando una lámina Ru + WO_x con una carga metálica de 5 mg·cm⁻², y una alimentación de 80% H₂, 20% CO₂ a 300 cm³·min⁻¹. En todos estos casos, el rendimiento a metano a bajas temperaturas es bajo, siendo un gran avance encontrar un catalizador que tenga una mayor actividad en condiciones de reacción suaves. Esto se refiere a temperaturas de reacción de < 200 °C, presión atmosférica y relaciones H₂/CO₂ de ≤4. Los catalizadores reportados hasta el momento muestran ninguna actividad en esas condiciones, requiriendo altas temperaturas de reacción (350-450 °C), baja velocidad espacial ((600 h⁻¹) y exceso de hidrógeno (H₂/CO₂= 11-5) para aumentar el rendimiento del metano. Esto es energéticamente ineficiente.

La presente invención se refiere a un catalizador para la hidrogenación de CO₂ a metano con alta actividad a bajas temperaturas (160-200 °C). Más particularmente, se refiere a un catalizador, compuesto de rutenio y carbono.

La presente invención, en comparación con el estado del arte, tiene las siguientes ventajas: 1) mayor actividad y selectividad a metano a baja temperatura (160-200 °C); 2) baja relación H₂/CO₂ y alta velocidad espacial (21428 h⁻¹); 3) el método de preparación es fácil y en ausencia de reactivos agresivos, siendo el agua el disolvente más adecuado.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un catalizador de rutenio con una matriz de carbón que comprende, al menos, las siguientes etapas:

- a) Mezcla de un compuesto de rutenio con un compuesto orgánico en presencia de un disolvente.
- b) Someterse a condiciones hidrotermal.
- c) Lavado y secado.

Según la presente invención la fuente de rutenio es una sal de Ru seleccionada entre nitratos, haluros, sulfatos, oxalatos, acetatos, citratos; Complejos de Ru como por ejemplo Ru(acac)₃, Ru-EDTA, Ru óxido, un híbrido metal-orgánico del tipo MOF conteniendo Ru como por ejemplo Ru/UIO-66 compuesto por clústeres de Zr y como ligando 1,4.benzenodicarboxilato, Ru/UIO-67 compuesto por clústeres de Zr y como ligando bifenildicarboxilato y Ru-BTC (1,3,5-benzenotricarboxylato) y combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, el compuesto orgánico utilizado en la preparación está seleccionado entre monosacárido preferentemente seleccionado entre glucosa, manosa, fructosa, xilosa y combinaciones de ellos mismos; disacárido preferentemente seleccionado entre sacarosa, lactosa, maltosa y combinaciones de los mismos; polisacárido preferentemente seleccionado entre celulosa, glucógeno, almidón, quitina y combinaciones de los mismos; un polímero orgánico que, de manera preferente, contenga al menos dos átomos de nitrógeno seleccionado entre ácido etilendiaminetetraacético, sal sódica del etilendiaminetetraacético, quitosán, polipropileno, polietileno, ftalatos y combinaciones de los mismos, más preferentemente ácido etilendiaminetetraacético, sal sódica del etilendiaminetetraacético, quitosán; y combinaciones de los mismos.

Para el procedimiento descrito anteriormente es necesario un disolvente que esta preferentemente seleccionado entre agua o mezclas de agua con alcoholes con menos de 11 átomos de carbono, preferentemente entre 2 y 8 átomos de carbono en una relación entre 1:1 a 5: 1 (v/v).

Según otra realización particular, la relación entre rutenio y carbono en base molar del catalizador preparado según el procedimiento de la presente invención es de 0.003-0.4, preferentemente 0.005-0.1.

- 5 Por otro lado, es posible, en el procedimiento de obtención del catalizador, éste último comprenda, además, añadir un aditivo. De manera preferente dicho aditivo es nitrógeno y puede estar en una proporción molar entre 0.005-0.05 del total del catalizador
- 10 En el procedimiento de la presente invención el material se somete a un método hidrotermal a una temperatura que puede estar entre 80 y 350°C, preferentemente entre 120 y 250°C en condiciones estáticas durante 1-30h preferentemente durante 5-24h.
- 15 La presente invención también se refiere al material obtenido según el procedimiento descrito anteriormente, en donde dicho material tiene una relación entre rutenio y carbono en base molar es de 0.003-0.4, preferentemente 0.005-0.1.

La presente invención también se refiere al uso del material de rutenio con una matriz de carbón y obtenido según el procedimiento descrito como catalizador en reacciones de hidrogenación de CO₂ a metano a bajas temperaturas, por ejemplo en un reactor continuo de lecho fijo, preferentemente a temperaturas entre 80 y 450°C, más preferentemente entre 110 y 300°C, y más preferentemente entre 110 y 200°C. Dichas reacciones se pueden llevar a cabo a una presión total entre 1 y 80 bar, preferentemente entre 1 y 40 bar y más preferentemente entre 1 y 30 bar. Se ha observado un excelente rendimiento en la reacción de obtención de metano por hidrogenación de CO₂ operando en estas condiciones lo que podría suponer una reducción del consumo de energía y el costo de separación de las materias primas.

- 30 Además, según una realización particular, la velocidad espacial de las reacciones mencionadas, entendiendo por velocidad espacial el número de volúmenes de lecho catalítico que se alimenta por unidad de tiempo, está de manera preferente entre 5357 y 85714 h⁻¹, y más preferentemente entre 6428-64284 h⁻¹. La relación molar de H₂/CO₂ se encuentra entre 1 – 12, preferentemente entre 2 - 8.

35

El tamaño de partícula del catalizador puede estar entre 400 a 600 μm , y puede además estar diluido en SiC (tamizado entre 600-800 μm) en una relación de peso (catalizador: SiC) = 0.05-0.25, más preferiblemente 0.14. Según una realización particular, el gas de alimentación consiste en (71-20) vol% H_2 , (24-5) vol% CO_2 y (5-75) vol% N_2 . El análisis de los productos de reacción se realiza mediante cromatografía de gases. El rendimiento espacial temporal (STY) de metano en la presente invención (ver ejemplos) es $8.8 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($3.2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) a 160 °C, y $29.2 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($10.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) a 200 °C, operando a $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, 21428 h^{-1} y 0.1 MPa. Operando a 2 MPa, la STY de CH_4 es $21.1 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($7.4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) a 160 °C y $160.8 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($57.3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) a 200 °C, operando a $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ y 21428 h^{-1} . Estos valores son notablemente más altos que los obtenidos en otros catalizadores convencionales de obtención de metano por hidrogenación de CO_2 . La selectividad a CH_4 es del 99,9% en todos los casos.

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.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Conversión de CO_2 en Catalizador A a 160 °C, 0.1 MPa, 21428 h^{-1} velocidad espacial y composición de la alimentación de 5 vol% CO_2 , 20 vol% H_2 , 75 vol% N_2

Figura 2: Conversión de CO_2 en Catalizador B a 160 °C, 0.1 MPa, 21428 h^{-1} velocidad espacial y composición de la alimentación de 5 vol% CO_2 , 20 vol% H_2 , 75 vol% N_2

Figura 3: Conversión de CO_2 en Catalizador A a 200 °C, 2 MPa, 21428 h^{-1} velocidad espacial y composición de la alimentación de 23.8 vol% CO_2 , 71.3 vol% H_2 , 5 vol% N_2

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis del catalizador A

120 mg de glucosa (Aldrich) disuelto en 7 ml de agua desionizada se agita a temperatura ambiente durante 0.5 h. A continuación, se añade 0.1 g de RuO_2 (Aldrich, 99,9%, tamaño de partícula 32 nm determinado por XRD) y se mezcla bajo ultrasonido (Branson 3510 que funciona a 40 Hz) durante 0.5 h, obteniendo una suspensión
 5 negra. La suspensión así obtenida se transfiere a un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón de 12.5 ml. El autoclave se cierra, se introduce en un horno colocado a 175 °C y se mantiene durante 18 h en condiciones estáticas. Después de sacar el autoclave del horno, se enfría a temperatura ambiente durante 2 h. El contenido del autoclave se filtra en condiciones de vacío recuperando un sólido negro.
 10 El sólido se lava cinco veces primero con agua y más tarde con acetona. Luego se seca en un horno a 60 °C durante 12 h. Se recupera una cantidad final de 91 mg de producto sólido. El catalizador así obtenido se llama catalizador A, con un 0.2 mol% Ru, según análisis de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). El nitrógeno no está presente en la muestra en base a datos de análisis elemental (AAS) y espectroscopía
 15 foto-electrónica de rayos X (XPS).

Ejemplo 2: Síntesis del catalizador B

5.26 g $\text{Ru}(\text{acac})_3$, 1.77 g Na_2EDTA y 0.385 g NaOH se disuelven en 8.2 ml de agua desionizada. A continuación se añade 4 mL metanol a la solución acuosa bajo
 20 agitación a temperatura ambiente logrando una suspensión roja, que se transfiere a un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón de 35 mL seguido de procesamiento hidrotermal estático a 200 °C durante 24 h. Después, el autoclave se saca del horno y se enfría a temperatura ambiente durante 3 h. Tras enfriar a temperatura ambiente, el
 25 precipitado generado se filtra y se lava con agua desionizada y acetona cinco veces. El catalizador así obtenido se llama catalizador B, con un 0.2 mol% Ru según el análisis ICP. El nitrógeno está presente en un 0.005 mol%.

Ejemplo 3: Comportamiento catalítico a 0.1 MPa

30 El comportamiento catalítico del catalizador A se prueba en un reactor de lecho fijo de flujo. 206 mg de catalizador se diluye con 1500 mg de SiC y se rellena en un tubo de reacción de acero inoxidable hecho de 11 mm de diámetro interior y 240 mm de longitud. El volumen del lecho catalítico es 0.28 cm³. El catalizador es activado en una
 35 corriente de 23.8 vol % CO_2 , 71.3 vol % H_2 , 5 vol % N_2 , 100 mL·min⁻¹ flujo total a

presión atmosférica durante 2 h a 160 °C. A continuación, la mezcla de reacción es cambiada a 5 mL·min⁻¹ CO₂, 20 mL·min⁻¹ H₂ y 75 mL·min⁻¹ N₂. Los productos de reacción son analizados por GC empleando una columna MS-13X y un detector TCD. Se adquieren análisis múltiples de una duración de 22 minutos cada uno durante un total de 14.5 h de tiempo de reacción. **Figura 1** muestra la evolución temporal en la conversión de CO₂ en Catalizador A a 160 °C. La selectividad a metano es 99.9%.

Datos de **Figura 1** corresponde a 13.2% CO₂ conversión, y un rendimiento de metano de 6.3 mol_{CH₄}·L⁻¹·h⁻¹ (2.4 μmol·s⁻¹·g_{cat}⁻¹).

Ejemplo 4: Comportamiento catalítico a 0.1 MPa

El comportamiento catalítico de los catalizadores A y B se prueba en la misma configuración del reactor que en el Ejemplo 3. Pre-activación del catalizador B tiene lugar en 5 mL·min⁻¹ CO₂, 20 mL·min⁻¹ H₂ y 75 mL·min⁻¹ N₂. La mezcla de gases es alimentada a 25 °C y posteriormente la temperatura es elevada a 160 °C (10 °C·min⁻¹, 2.5 h) y 180 °C (10 °C·min⁻¹, 7.5 h). Pre-activación del catalizador A tiene lugar en 23.8 mL·min⁻¹ CO₂, 71.3 mL·min⁻¹ H₂ y 5 mL·min⁻¹ N₂ a 160 °C durante 2 h.

Tras activación, se realizan los estudios catalíticos donde la mezcla de reacción en ambos casos está formada por 5 mL·min⁻¹ CO₂, 20 mL·min⁻¹ H₂ y 75 mL·min⁻¹ N₂. Las temperaturas de reacción son 160 °C, 180 °C y 200 °C con rampa de subida de temperatura de 10 °C·min⁻¹. **Tabla 1** muestra la conversión de CO₂ (X_{CO₂}, %), rendimiento de metano (STY_{CH₄}) (mol·L⁻¹·h⁻¹ y μmol·s⁻¹·g_{cat}⁻¹) en Catalizador A y B. **Figura 2** muestra la conversión de CO₂ a 160 °C en Catalizador B.

TABLA 1

T (°C)	CATALIZADOR A				CATALIZADOR B			
	TOS (h)	X _{CO₂} (%)	Y _{CH₄} (μmol·s ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	STY _{CH₄} (mol·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	TOS (h)	X _{CO₂} (%)	Y _{CH₄} (μmol·s ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	STY _{CH₄} (mol·L ⁻¹ ·h ⁻¹)
160	14.5	13.2	2.4	6.3	15.5	8.4	1.5	4.0
180	7.0	29.9	5.4	14.3	2.3	28.5	5.0	13.6
200	-	-	-	-	19.4	51.4	9.1	24.6

Dato de **Figura 2** corresponde a 8.4% CO₂ conversión y rendimiento de metano de 4.0 mol·L⁻¹·h⁻¹ (1.5 μmol·s⁻¹·g_{cat}⁻¹).

Ejemplo 5: Comportamiento catalítico a 0.1 MPa

El comportamiento catalítico del catalizador B se prueba en la misma configuración del reactor que en el ejemplo 3. Catalizador B se pone en contacto con 23.8 mL·min⁻¹ CO₂, 71.3 mL·min⁻¹ H₂ y 5 mL·min⁻¹ N₂, a 35 °C y 0.1 MPa. Tras ello, la temperatura se incrementa a 10 °C·min⁻¹ a 160 °C, 180 °C y 200 °C. A cada temperatura, el catalizador se mantiene durante 2 h. **Tabla 2** muestra la conversión de CO₂ (X_{CO2}, %) y rendimiento de metano (STY_{CH4}) (mol·L⁻¹·h⁻¹ and μmol·s⁻¹·g_{cat}⁻¹) en Catalizador B a cada temperatura de reacción.

TABLA 2

CATALIZADOR B				
T (°C)	TOS (h)	X _{CO2} (%)	Y _{CH4} (μmol·s ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	STY _{CH4} (mol·L ⁻¹ ·h ⁻¹)
160	1.2	3.9	3.2	8.8
180	2.5	6.6	5.5	14.9
200	1.5	12.7	10.5	29.2

Ejemplo 6: Comportamiento catalítico a 2 MPa

El comportamiento catalítico del catalizador B se prueba en la misma configuración del reactor que en el ejemplo 3. EL catalizador es activado inicialmente en 20.0 mL·min⁻¹ H₂ y 80.0 mL·min⁻¹ N₂ a presión atmosférica (16.5 h a 160 °C y 6.5 h a 180 °C) y luego a 2 MPa in a 71.3 mL·min⁻¹ H₂ y 28.7 mL·min⁻¹ N₂ (1.5 h a 160 °C, 1.5 h a 180 °C y 3.5 h a 200 °C). Tras activación, a 200 °C la alimentación es cambiada a 23.8 mL·min⁻¹ CO₂, 71.3 mL·min⁻¹ H₂ y 5 mL·min⁻¹ N₂ a 2 MPa. En estas condiciones se obtiene una conversión de 70% CO₂, con un rendimiento a metano de 160.8 mol·L⁻¹·h⁻¹ (57.3 μmol·s⁻¹·g_{cat}⁻¹), **Figura 3**.

EL mismo comportamiento catalítico es alcanzado cuando el catalizador es activado en 23.8 mL·min⁻¹ CO₂, 71.3 mL·min⁻¹ H₂ y 5 mL·min⁻¹ N₂ a 2 MPa durante 2.5 h a 160 °C y 3 h a 180 °C.

Ejemplo 7: Síntesis de un catalizador de referencia (C)

0.396 g de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ se disuelve en 20 mL de tolueno durante 0.5 h. A continuación, se añade 0.9 g de carbón (Carbón activado Norit) y se mantiene agitando durante 15 h. La solución final se evapora a vacío dando como resultado un sólido negro. El sólido se reduce en $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$ a 250°C durante 3 h con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, seguido de enfriamiento en N_2 a 25°C . Después se calcina en $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ flujo de O_2 a 400°C durante 3 h. El catalizador así obtenido se llama catalizador C, con un 0.04 mol% Ru según el análisis ICP.

Ejemplo 8: Comportamiento catalítico del catalizador de referencia

El comportamiento catalítico del catalizador C se prueba en el mismo reactor configurado que en el ejemplo 3. El Catalizador C se pone directamente en contacto con $13.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ CO}_2$, $71.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$ y $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$, a 160°C y 0.1 MPa durante 1.5 h. Después la presión se incrementa a 2 MPa, y la temperatura a 160°C y 200°C . A cada temperatura, el catalizador permanece alrededor de 1.5 h. **Tabla 3** muestra la conversión de CO_2 (X_{CO_2} , %) y el rendimiento a metano (STY_{CH_4}) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and $\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) en Catalizador C.

TABLA 3

CATALIZADOR C (Referencia)					
T ($^\circ\text{C}$)	TOS (h)	P (MPa)	X_{CO_2} (%)	Y_{CH_4} ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	STY_{CH_4} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
160	1.5	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
160	1.5	2	0.1	<0.1	0.1
200	1.5	2	0.2	0.1	0.2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador de rutenio con una matriz de carbón caracterizado porque comprende, al menos, las siguientes etapas:

5

- d) Mezcla de un compuesto de rutenio con un compuesto orgánico en presencia de un disolvente.
- e) Someterse a condiciones hidrotermal.
- f) Lavado y secado.

10

2. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de rutenio es una sal de Ru seleccionada entre nitratos, haluros, sulfatos, oxalatos, acetatos, citratos; Complejos de Ru como por ejemplo Ru(acac)₃, Ru-EDTA, Ru óxido, un híbrido metal-orgánico del tipo MOF conteniendo Ru y combinaciones de las mismas.

15

3. Procedimiento de preparación de un catalizador según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto orgánico está seleccionado entre un monosacárido, disacárido, polisacárido, un polímero orgánico y combinaciones de los mismos.

20

4. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto orgánico es un monosacárido seleccionado entre glucosa, manosa, fructosa, xilosa y combinaciones de ellos mismos.

25

5. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto orgánico es un disacárido seleccionado entre sacarosa, lactosa, maltosa y combinaciones de los mismos.

30

6. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto orgánico es un polisacárido seleccionado entre celulosa, glucógeno, almidón, quitina y combinaciones de los mismos.

35

7. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto orgánico es un polímero orgánico que contenga al

menos dos átomos de nitrógeno seleccionado entre ácido etilendiaminetetraacético, sal sódica del etilendiaminetetraacético, quitosán, polipropileno, polietileno, ftalatos y combinaciones de los mismos.

- 5 8. Procedimiento de preparación de un catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre agua o mezclas de agua con alcoholes con menos de 11 átomos de carbono en una relación entre 1:1 a 5: 1 (v/v).
- 10 9. Procedimiento de preparación de un catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación entre rutenio y carbono en base molar es de 0.003-0.4
- 15 10. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 9, caracterizado porque la relación entre rutenio y carbono en base molar es de 0.005-0.1.
- 20 11. Procedimiento de preparación de un catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque catalizador comprende, además, nitrógeno en una proporción molar entre 0.005-0.05 del total del catalizador.
- 25 12. Procedimiento de preparación de un catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento de preparación del catalizador sigue un método hidrotermal a una temperatura entre 80 y 350 °C en condiciones estáticas durante 1-30 h.
- 30 13. Procedimiento de preparación de un catalizador según la reivindicación 12, caracterizado porque la temperatura a la que se lleva a cabo el método hidrotermal está entre 120-250 °C, en condiciones estáticas durante 5-24 h.
14. Catalizador de rutenio con una matriz de carbón obtenido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque tiene una relación entre rutenio y carbono en base molar es de 0.003-0.4.

15. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón descrito en las reivindicaciones 14 y obtenido según el procedimiento de obtención de las reivindicaciones 1 a 13, como catalizador en reacciones de hidrogenación de CO_2 a metano a temperaturas entre 80 y 450°C.

5

16. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según la reivindicación 15 caracterizado porque la temperatura de la reacción de hidrogenación de CO_2 a metano está entre 110 y 300°C.

10 17. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según una de las reivindicaciones 15 y 16, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión total entre 0.5 y 80 bar.

15 18. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según la reivindicación 18, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión entre 1 y 40 bar.

19. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según una de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado por una velocidad espacial entre 5357 y 85714 h^{-1} .

20

20. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según la reivindicación 19, caracterizado por una velocidad espacial entre 6428-64284 h^{-1} .

25 21. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según una de las reivindicaciones 13 a 20, caracterizado porque la relación molar de H_2/CO_2 se encuentra entre 1 – 12.

22. Uso del material de rutenio con una matriz de carbón según la reivindicación 21, caracterizado porque la relación molar de H_2/CO_2 se encuentra entre 2 – 8.

30

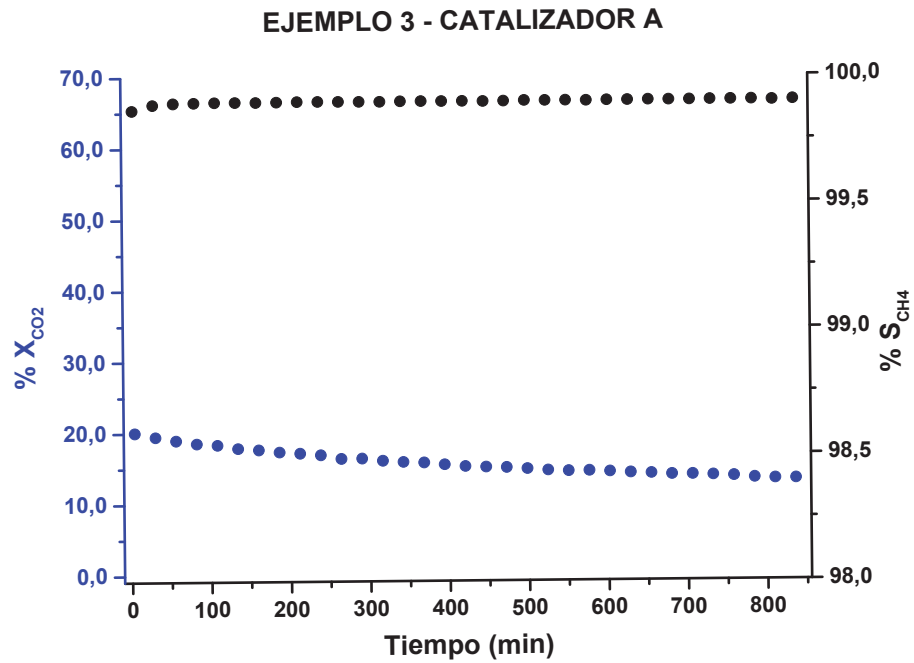


Fig. 1

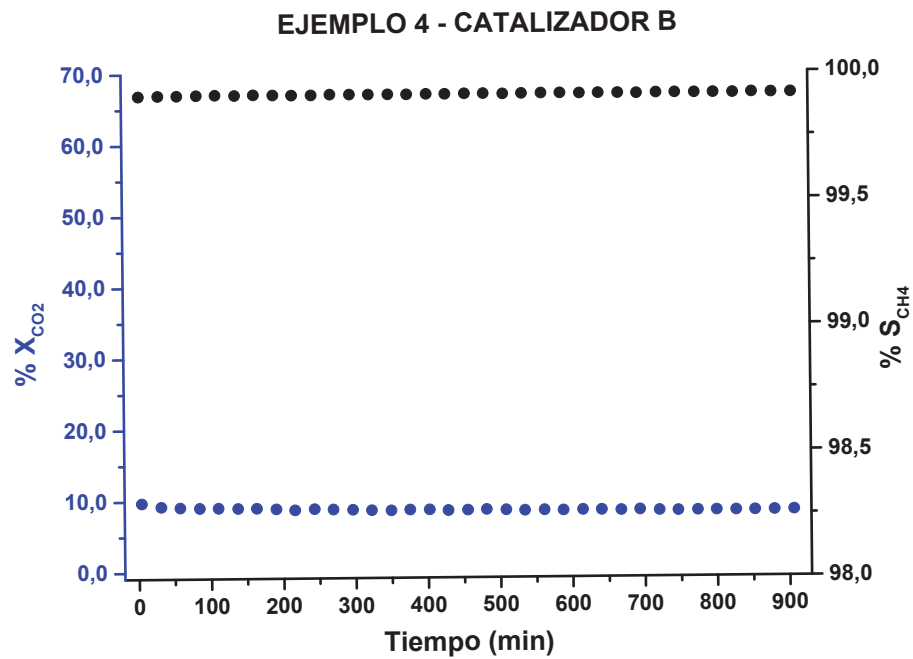


Fig.2

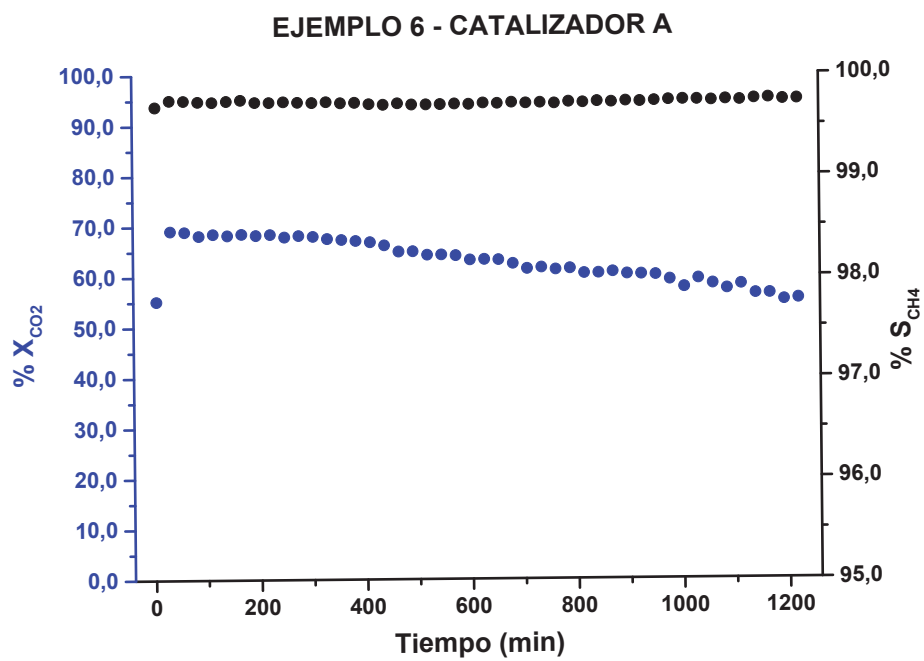


Fig. 3



②① N.º solicitud: 201931042

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.11.2019

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 109999880 A (QINGDAO INST BIOENERGY & BIOPROCESS TECH) 12.07.2019, Reivindicaciones 1-4, 9 y 10; ejemplos 1 y 6.	1-14
Y		15-22
Y	KUMI, D.O. et al. "Selective CO Methanation Over Ru Supported on Carbon Spheres: The Effect of Carbon Functionalization on the Reverse Water Gas Shift Reaction". Catalysis Letters 2018, Volumen 148, páginas 3502-3513. DOI: 10.1007/s10562-018-2546-6. ISSN: 1011-372X; 1572-879X (en línea). [Disponible en línea el 22.09.2018]. Ver página 3502, resumen; página 3504, apartados 2.1 y 2.3.	15-22
A	YANG, Y. et al. "Facile one-pot hydrothermal synthesis and electrochemical properties of carbon nanospheres supported Pt nanocatalysts". International Journal of Hydrogen Energy 2016, Volumen 41, Número 28, páginas 12062-12068. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.134. ISSN: 0360-3199. [Disponible en línea el 04.06.2016]. [Recuperado el 14.05.2020]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915317377 >. Ver página 12062, resumen; páginas 12063-12065, experimental.	1-14
A	KOWALCZYK, Z. et al. "Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO _x /H ₂ ratios". Applied Catalysis A: General 2008, Volumen 342, páginas 35-39. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.040. ISSN: 0926-860X; 1873-3875 (en línea). [Disponible en línea el 18.03.2008]. [Recuperado el 13.05.2020]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0800149X >. Ver página 35, resumen; página 36, apartados 2.1 y 2.3.	1-22
A	PANAGIOTOPOULOU, P. "Hydrogenation of CO ₂ over supported noble metal catalysts". Applied Catalysis A: General 2017, Volumen 542, páginas 63-70. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.05.026. ISSN: 0926-860X; 1873-3875 (en línea). [Disponible en línea el 06.06.2019]. [Recuperado el 13.05.2020]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X1730234X >. Ver página 63, resumen; páginas 66-68, apartado 3.3.1.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.05.2020

Examinador
G. Esteban García

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 201931042
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.11.2019
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4497910 A (QUANG, D.V. et al.) 05.02.1985, Columna 1, líneas 7-9; columna 6, ejemplos 4 y 7; reivindicación 1.	1-22
A	REY-PAAP, N. et al. "Catalytic conversion of cellulose to sorbitol over Ru supported on Biomass-derived carbon-based materials". Applied Catalysis E: Environmental 2019, Volumen 256, 117826. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117826. ISSN: 0926-3373; 1873-3883 (en línea). [Disponible en línea el 06.06.2019]. [Recuperado el 12.05.2020]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337319305727 >. Ver página 1, resumen; páginas 2-3, apartados 2.2 y 2.3.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.05.2020

Examinador
G. Esteban García

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/46 (2006.01)

B01J37/10 (2006.01)

B01J32/00 (2006.01)

C07C1/12 (2006.01)

C07C9/04 (2006.01)

C10L3/08 (2006.01)

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

B01J, C07C, C10L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, CAPLUS, XPESP, NPL, EMBASE, MEDLINE, BIOSIS, GOOGLE SCHOLAR, NCBI (PUBMED)