

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 027**

21 Número de solicitud: 201400992

51 Int. Cl.:

C01G 55/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B01J 27/043 (2006.01)

C07C 5/03 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

05.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.12.2016

Fecha de concesión:

02.10.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.10.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A
DISTANCIA (100.0%)
Calle Bravo Murillo, 38
28015 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**GUERRERO RUIZ, Antonio;
CASTILLEJOS LOPEZ, Eva;
RODRIGUEZ RAMOS, Inmaculada;
BACHILLER BAEZA, Belén;
FERNANDEZ GARCIA, Marcos y
IGLESIAS JUEZ, Ana**

54 Título: **Procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas en materiales de carbono, y aplicación de las mismas en hidrogenación selectiva de poliolefinas y de hidrocarburos acetilénicos**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas en materiales de carbono que comprende soportar simultáneamente de los elementos azufre y paladio sobre la superficie de tales materiales, en donde se procede a soportar dichos elementos sobre la superficie de los materiales mediante una deposición o un anclaje de los elementos y tratamiento de activación en atmósfera reductora; y aplicación de las nanopartículas preparadas según este procedimiento como catalizadores selectivos para la hidrogenación parcial de poliolefinas y de hidrocarburos acetilénicos que contienen entre 2 y 5 átomos de carbono.

ES 2 595 027 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas en materiales de carbono, y aplicación de las mismas en hidrogenación selectiva de poliolefinas y de hidrocarburos acetilénicos

5 Objeto y campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas en materiales de carbono y a la aplicación de las mismas en reacciones de hidrogenación selectiva de poliolefinas y de hidrocarburos acetilénicos. La invención se enmarca en la producción de poliolefinas y síntesis de productos
10 intermedios en la fabricación de disolventes o plásticos, en el sector de la industria química y en particular de la petroquímica.

Antecedentes de la invención

La hidrogenación parcial de hidrocarburos poli-insaturados para obtener mono-olefinas
15 es interesante desde un punto de vista práctico, ya que dichas olefinas son los compuestos base para producir polímeros, mientras que las diolefinas y los alquinos actúan como veneno de los catalizadores de polimerización. Además es necesario evitar la hidrogenación total que produce hidrocarburos saturados, ya que éstos tienen mucho menor valor que las materias primas con enlaces insaturados. Asimismo la
20 hidrogenación parcial de los hidrocarburos con varios dobles enlaces es importante cuando estos se encuentran en mezcla con mono-olefinas, ya que permite purificar dichas mezclas evitando su pérdida de valor.

En la hidrogenación parcial de hidrocarburos insaturados, con dos dobles enlaces o con un enlace triple, el metal típico que cataliza la reacción y que selectivamente da
25 olefinas es el paladio (Pd).

Por una parte, se conoce que los catalizadores industriales, tanto para reacciones en fase gas como en medio líquido, están basados en Pd y, normalmente, son nanopartículas soportadas sobre óxidos metálicos de alta superficie, donde se encuentran estabilizadas dichas partículas de Pd. Está bien establecido que son las
30 nanopartículas de Pd de mayor tamaño (>10nm) las que poseen mayor selectividad para obtener olefinas, mientras que las partículas más pequeñas conducen a la hidrogenación total. Esto último supone un desperdicio del metal noble (que es relativamente caro), debido a que la superficie expuesta a los reactivos por parte de las partículas grandes (que son más selectivas) puede ser menor en más de un orden
35 de magnitud en comparación con la de las partículas pequeñas.

Existen muchos estudios en los que se muestra que la aleación con otros metales, por ejemplo Cu, puede modificar la selectividad del Pd. Cooper describe cómo se pueden modificar las propiedades superficiales de las nanopartículas de Pd añadiéndoles “venenos catalíticos”, que son compuestos que contienen azufre y que bloquean ciertos sitios superficiales dando lugar a una disminución de la hidrogenación total del reactivo (Cooper A. y col.: “Design of surface sites for the selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd nanoparticles: Cu bimetallic formation and sulfur poisoning”, 2014, Catalysis Science & Technology, Vol. 4, 1446-1455).

Por otra parte, se conoce que durante las reacciones en fases gaseosa o líquida se pueden formar especies carburo o hidruros, que al final son las que van a controlar los rendimientos en reacción.

Respecto a la selectividad hacia olefinas sobre ciertos catalizadores basados en paladio debido a la difusión de especies hidruro subsuperficiales, Ludwig pone el énfasis en cómo los átomos de paladio en la superficie de las partículas son claves para la difusión del hidruro, y que están dichos átomos superficiales modificados por la presencia de átomos de carbono quimisorbidos (Ludwig W. y col.: “Subsurface hydrogen Diffusion of Low-coordinated surface sites and facilitation by carbon”, 2012, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 116, 3539-3544). Esto supone mecanismos complejos en los que las especies catalíticamente activas contienen diversas especies químicas conjuntamente, es decir no son átomos de paladio aislados. Se ha llegado a postular una fórmula concreta para identificar el hidruro de paladio más selectivo para las reacciones estudiadas, que es el betahidruro $\text{PdH}_{0.73}$. Esto demuestra que, dependiendo de las proporciones relativas de especies químicas, carbono e hidrógeno, y de la estructura inicial de la partícula de paladio, se pueden llegar a resultados de selectividad diferentes y, en general, de comportamiento catalítico. Es por ello, por lo que este tipo de reacciones se denominan sensibles a la estructura del catalizador.

Algunos antecedentes de hace muchos años atrás, tales como, las solicitudes GB 1218507 A y GB 1272728 A, intentaban modificar la estructura de los sitios superficiales catalíticamente activos. Para ello, añadían reactivos químicos gaseosos sobre los catalizadores de Pd, en este caso soportados en materiales óxidos. Así, por ejemplo, la solicitud GB 1218507 A añadía monóxido de carbono en la mezcla reactiva y en algún ejemplo compuestos de azufre gas para mejorar la selectividad en la hidrogenación de, entre otros, acetileno a etileno y señalaba como mejor resultado que la adición del monóxido de carbono conseguía controlar la selectividad. En GB 1272728 A se ajustaba la proporción de monóxido de carbono a añadir y se centraba en la hidrogenación de mezclas complejas de olefinas y poliolefinas con 3 y 4

átomos de carbono. En esas dos solicitudes se recurría a la adición de gases, en algunos casos muy tóxicos, con los reactivos, por lo cual se complica enormemente el proceso industrial y, además, implica un aumento del número de controles y medidas de seguridad a tener en cuenta.

- 5 En este mismo sentido de la adición de promotores coalimentados con los reactivos, una reciente revisión (McCue, A.J. & Anderson, J.A. "Sulfur as a catalyst promoter or selectivity modifier in heterogeneous catalysis". Catalysis Science & Technology, 2014, Vol. 4, páginas 272-294) indica que en la hidrogenación de mezclas de alquinos y alquenos se pueden modificar las selectividades, pero unido a fuertes desactivaciones.
- 10 En todo caso, los antecedentes arriba citados difieren de la presente invención en que: (1) nunca utilizan materiales carbonosos como soportes de las nanopartículas de Pd, (2) siempre aportan el compuesto que contiene azufre con los reactivos (como gas-vapor o disuelto en el medio) y (3) nunca estudian la hidrogenación de di-olefinas o alquinos puros.
- 15 Finalmente, la adición externa de los compuestos de azufre viene condicionada a su presencia en las mezclas de reactivos, ya que su incorporación a posteriori implica nuevos problemas para la operación en planta del conjunto catalizador-proceso. Por tanto, la solución que aquí se propone a la vista de los antecedentes de la técnica es la preparación de un catalizador efectivo para la hidrogenación parcial de
- 20 hidrocarburos insaturados, que resuelva los problemas actuales de especificidad ó selectividad hacia el producto deseado, que aproveche al máximo la cantidad de Pd que contiene (lo que implica que las partículas sean nanométricas), que no requiera de la adición de agentes promotores gaseosos, y finalmente que sean catalizadores estables en las condiciones de reacción (por ejemplo que no se deposite carbón en
- 25 sus superficies durante la reacción) y reutilizables en sucesivas aplicaciones. La solución propuesta por la presente invención es la generación de nanopartículas de sulfuro de palado sobre un material de carbono.

Descripción

- 30 En el alcance de la presente invención se entiende por "atmósfera reductora" o "condiciones reductoras" un ambiente libre o esencialmente libre de oxígeno. Típicamente, es una atmósfera de hidrógeno o de una mezcla de hidrógeno con un gas inerte (nitrógeno, argón o helio). En cuanto a las "atmósferas reactivas" pueden estar constituidas por la citada atmósfera reductora junto con hidrocarburos
- 35 acetilénicos o alquinos, es decir con un enlace triple entre dos de sus átomos de carbono (como ejemplo el acetileno), o por hidrocarburos con varios dobles enlaces

(como el 1,3-butadieno), o por mezclas de dichos hidrocarburos polinsaturados con hidrocarburos saturados o con monoolefinas.

La presente invención se dirige a la preparación e identificación de una nueva fase de nanopartículas de sulfuro de paladio (en adelante, PdS) soportadas en material de carbono, por ejemplo, fibras de carbono, las cuales se aplicarán en la hidrogenación parcial de hidrocarburos con dos dobles enlaces o con un triple enlace, a fin de obtener olefinas mono-insaturadas, inhibiéndose la obtención de los productos termodinámicamente más favorecidos. Así, por ejemplo, en la hidrogenación de 1,3-butadieno no se obtiene el producto indeseado, es decir el hidrocarburo saturado butano, sino que se forman distintos isómeros de butenos. Las reacciones se pueden realizar en fase gaseosa, a presión atmosférica y a temperaturas de operación moderadas, menores de 200 °C. Finalmente, hay que señalar que en ciertas condiciones de reacción el rendimiento en la producción de olefinas es estable a lo largo del tiempo.

Un primer aspecto de la invención se refiere a la preparación de nanopartículas de PdS en materiales de carbono que comprende la etapa de soportar simultáneamente azufre y paladio sobre dicho material, la cual se puede llevar a cabo bien mediante un anclaje o una deposición de dichos elementos sobre la superficie de los materiales.

Para preparar las nanopartículas de PdS mediante la deposición de azufre y paladio, se parte de un precursor adecuado que puede ser cualquier sal o compuesto de coordinación que contenga paladio, por ejemplo, PdSO₄.

Alternativamente, para preparar nanopartículas de PdS, por la vía del anclaje, se realiza una modificación previa de las superficies del material de carbono mediante la funcionalización (incorporación de especies químicas en las superficies) con compuestos que contienen azufre, especialmente, grupos sulfónicos y, luego, la adición o incorporación de una fase activa, por ejemplo, paladio.

Opcionalmente, el anclaje comprende la generación de grupos de sulfónicos en la superficie de los materiales de carbono mediante una modificación previa de la superficie con el empleo de ácido sulfanílico y adición de nitrito de isoamilo.

Según otra opción, la modificación preliminar de la superficie de los materiales de carbono se hace con ácido sulfúrico fumante para generar compuestos de azufre y, seguidamente, incorporación posterior del paladio.

Según una realización opcional, la incorporación del paladio comprende la impregnación o adsorción de iones de paladio disueltos.

En la presente invención, se emplean como precursores a los siguientes: Pd Cl₂, PdAc₂, PdOH₂.

Al término de la deposición de azufre y paladio sobre los materiales de carbono, se realiza una activación de los materiales en condiciones reductoras, es decir, se hace una etapa de reducción, la cual se efectúa en atmósfera que contiene hidrógeno, a una temperatura de entre 150 y 300°C.

- 5 Un aspecto adicional se refiere a la aplicación las nanopartículas PdS, preparadas según el procedimiento arriba descrito, las cuales se emplean como catalizadores en las hidrogenaciones selectivas de poliolefinas y de hidrocarburos acetilénicos, que contienen entre 2 y 5 átomos de carbono.

10 Para sopesar los resultados de la presente invención, las propiedades catalíticas especiales de dichas nanopartículas han sido evaluadas en la hidrogenación en fase gas de 1,3-butadieno, a presión atmosférica y a temperaturas entre 25 y 200°C. Resulta sorprendente el gran rendimiento en la producción de butenos cuando se usan las nanopartículas soportadas como catalizadores de la presente invención.

15 Las nanopartículas aquí preparadas presentan composiciones químicas adecuadas para su utilización como catalizadores selectivos en la hidrogenación de 1,3-butadieno, exclusivamente en butenos, y de otras olefinas insaturadas y con triples enlaces carbono-carbono. Las nanopartículas se preparan soportando azufre y paladio sobre un material de carbono, mediante deposición o anclaje de los precursores de azufre y paladio y obtener las mismas sobre dicho material.

20 Ejemplos de materiales de carbono usados en esta invención son los siguientes: fibras de carbono con o sin grafitización previa, nanotubos de carbono, carbones activos o grafitos con un área superficial entre 100 y 1000 m²/g.

Cualquier tipo de material de carbono, para usar como soporte de catalizadores metálicos (fibras, nanotubos, carbón activado, grafitos, etc.), puede ser modificado mediante la incorporación en su superficie de especies químicas que contengan azufre.

25 En esta invención, al emplear las nanopartículas de PdS como catalizadores selectivos en la hidrogenación de butadieno, se ha encontrado sorprendentemente que la selectividad hacia olefinas es por lo menos el triple respecto del resultado que se obtiene cuando la nanopartículas de paladio están soportadas en cualquier otro material, tanto óxidos metálicos como materiales carbonosos, siempre que los precursores del Pd sean los más convencionales, es decir que no tengan azufre en su composición, independientemente del tamaño de las nanopartículas de Pd generadas.

30 Igualmente, se comprueba que, al emplear nanopartículas de PdS como catalizadores preparadas a partir de precursores que contienen azufre en su formulación, por ejemplo, sulfato de paladio, se obtienen unos resultados de selectividad hacia monoolefinas en la hidrogenación de butadieno muy mejorados, prácticamente los

únicos productos son butenos, en comparación con las nanopartículas de paladio preparadas a partir de otros precursores metálicos.

Ejemplos de la invención

- 5 A fin de describir la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se muestran los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Obtención de nanopartículas con sulfato de paladio como precursor

Material de carbono: fibras de carbono comercial (Pyrograf, códigos PR24-PS y PR24-
10 HTT) suministradas por Applied Sciences Inc. Sus áreas superficiales están entre 30 y 40 metros cuadrados por gramo.

Este ejemplo muestra la vía de la deposición de los elementos azufre y paladio sobre el material de carbono.

Sin que se efectúen modificaciones previas en la superficie del material, se incorporan o depositan, sobre las fibras de carbono, sales de sulfato de paladio que contienen
15 azufre en proporción de entre el 1% y el 5%, en peso, y que son las precursoras del metal Pd. Luego, se realiza un tratamiento de reducción a una temperatura de 250 °C, bajo una corriente de atmósfera reductora, 10 cm³/minuto de H₂ junto con 80 cm³/minuto de gas inerte helio. Se generan nanopartículas de sulfuro de paladio.

Ejemplo 2: Obtención de nanopartículas con ácido sulfanílico y cloruro de Pd (PdCl₂) como precursor

Aquí, se lleva a cabo un anclaje de especies que contienen azufre sobre las fibras de carbono. Para ello, se efectúa una dispersión de las fibras de carbono (PR24-PS y
25 PR24-HHT) en dimetilfurano (según una proporción de 1 g de fibra por 100 ml de disolvente), con posterior reflujo y reacción en atmósfera inerte con 6 mmol de ácido sulfanílico/g de fibra. Luego, se añade nitrito de isoamilo (10% del volumen total de la disolución) y se agita continuamente durante 24 h. Se lava con agua destilada y se seca en estufa a 100 °C, durante más de 10 horas. Posteriormente, sobre las fibras funcionalizadas se incorpora el Pd por impregnación incipiente. Para ello, el PdCl₂ se
30 disuelve en HCl concentrado, con lo que se forma H₂PdCl₄, que es disuelto en agua. Esta disolución se añade gota a gota sobre las fibras de carbón hasta que el contenido de Pd final sea del orden del 1%, en peso, con respecto al soporte. A continuación, se realiza una etapa de activación en condiciones reductoras (atmósfera reductora) a 200°C. Tras este tratamiento se generan nanopartículas de sulfuro de paladio
35 altamente selectivas para aplicarlas en hidrogenaciones parciales de hidrocarburos poliinsaturados.

Ejemplo 3: Obtención de nanopartículas con ácido sulfúrico fumante y cloruro de paladio (PdCl₂) como precursor

Se parte de un material de carbón, tales como, fibras de carbono PR24-PS y PR24-HHT. Se toman 3 gramos de fibras y se sumergen en un volumen de 150 ml de ácido sulfúrico fumante (15%, en peso, de SO₃), se mantienen a 80 °C, durante 7 horas, en atmósfera inerte. Luego, se lavan los materiales con agua destilada y se secan en estufa a 120 °C, durante la noche. Así, se fijan las especies de azufre en cantidades porcentuales significativas. Se introduce el precursor de paladio (PdCl₂), entre un 1 y un 5%, en peso, procediendo de igual manera que en el ejemplo 2.

Por último, se procede a una etapa de activación del material en atmósfera reductora a 250 °C. Así, se obtienen nanopartículas de sulfuro de paladio que son activas, selectivas y estables cuando son utilizadas como catalizadores en la hidrogenación parcial de butadieno, generando butenos.

Ejemplo 4: Hidrogenación parcial del butadieno

Entre 0,01 y 0,10 g de cualquier catalizador de Pd, obtenidos como se indica en los ejemplos 1, 2 o 3, se colocan en un tubo de vidrio o acero de un diámetro interno de 4 mm, junto con un material inerte (bolitas de vidrio o granos de carburo de silicio). Antes de la reacción, el catalizador se trata en atmósfera reductora como se especifica a continuación: 10% de hidrógeno en nitrógeno, con un caudal total de 50 cm³/minuto, a 250 °C, durante 1 hora. La mezcla reactiva contiene un 10% de hidrógeno, un 2% de 1,3-butadieno y un caudal total de 60 ml/min. Las temperaturas de reacción se ajustan para tener un rendimiento adecuado en butenos variándolas entre 100 y 200 °C.

Ejemplo 5: Obtención de nanopartículas de sulfuro de Pd en otros materiales de carbón

Aplicando los mismos métodos descritos en los ejemplos 1, 2 y 3 se pueden sintetizar nanopartículas de PdS a partir de diversos materiales comerciales de carbono. Por ejemplo, y sin ser excluyente, se emplean nanotubos de carbono multipared, carbones activos o grafitos con alta superficial. Todos ellos pueden ser obtenidos de proveedores externos.

Ejemplo 6: Hidrogenación parcial de alquinos y mezclas de alquinos en alquenos

Según los mismos procedimientos experimentales descritos en el ejemplo 4, se pueden utilizar los catalizadores descritos en los ejemplos 1, 2, 3 y 5 para reacciones de mecanismos similares a la del butadieno para dar butenos. Entre ellas, y sin ser excluyente, se indican: hidrogenación de acetileno a etileno, hidrogenación de

acetileno contenido en mezclas ricas en etileno sin que se produzca etano, hidrogenación de butadieno contenido en mezclas ricas en butenos sin que se produzca butano.

5 Ejemplo 7: Caracterización de las nanopartículas catalíticas

La caracterización de todos los materiales, soportes y catalizadores se ha llevado a cabo por diversas técnicas: análisis térmico, difracción de rayos X, desorción-descomposición a temperatura programada con detección de los gases emitidos mediante espectrometría de masas, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Mención especial merecen los estudios de difracción de rayos X realizados in situ y utilizando radiación sincrotrón. Estas últimas medidas nos han permitido seguir la génesis de las nanopartículas de sulfuros de Pd, confirmar su estructura y comprobar su estabilidad durante la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno.

Reivindicaciones

1. Procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas en materiales de carbono, **caracterizado** por comprender la etapa de soportar simultáneamente azufre y paladio sobre los materiales de carbono.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa de soportar los precursores de azufre y paladio sobre los materiales de carbono se realiza mediante deposición.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa de soportar azufre y paladio sobre los materiales de carbono se realiza mediante una modificación
10 previa de la superficie del material de carbono y un anclaje.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los materiales de carbono son fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbón activo o grafito con un área superficial entre 100 y 1000 m²/g.
5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la fibra de
15 carbono es una fibra de carbono grafitizada.
6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que tras la deposición de azufre y paladio se realiza una etapa de reducción.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la reducción se efectúa en atmósfera que contiene hidrógeno, a una temperatura de entre 150 y 300°C.
- 20 8. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el anclaje comprende la generación de grupos sulfónicos en la superficie de los materiales de carbono y, posteriormente, la incorporación de paladio.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la generación de grupos de sulfónicos se hace mediante una modificación previa de la superficie de los
25 materiales de carbono con el empleo de ácido sulfanílico y adición de nitrito de isoamilo.
10. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el anclaje comprende la generación de compuestos de azufre mediante modificación preliminar de la superficie de los materiales de carbono con ácido sulfúrico fumante y,
30 posteriormente, incorporación del paladio.
11. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la incorporación del paladio comprende la impregnación o adsorción de iones de paladio disueltos.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se emplean Pd Cl₂, PdAc₂, PdOH₂, como precursores.

5 13. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por producir nanopartículas de PdS para su aplicación como catalizadores en las hidrogenaciones selectivas de poliolefinas y de hidrocarburos acetilénicos, que contienen entre 2 y 5 átomos de carbono.

14. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por producir nanopartículas de PdS que actúan como catalizadores selectivos para la hidrogenación de 1,3 butadieno exclusivamente en butenos.



- ②① N.º solicitud: 201400992
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.12.2014
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
X	JOSHI, Hemant, et al. Palladium–phosphorus/sulfur nanoparticles (NPs) decorated on graphene oxide: synthesis using the same precursor for NPs and catalytic applications in Suzuki–Miyaura coupling. <i>Nanoscale</i> , 06-02-2014, vol. 6, n.º9, p. 4588-4597; apartado Experimental.	1,2,4,5,12
X	SHOKROLAHI, Arash; ZALI, Abbas; GHANI, Kamal. Rapid Reduction of Alkenes and Alkynes over Pd Nanoparticles Supported on Sulfonated Porous Carbon. <i>Journal of Chemistry</i> , 2012, vol. 2013; apartado 2-3.	1,3-7,10-14
X	SUN, Zhi-Peng, et al. Sulfonation of ordered mesoporous carbon supported Pd catalysts for formic acid electrooxidation. <i>Journal of colloid and interface science</i> , 2009, vol. 337, n.º2, p. 614-618; apartados 2-3.	1,3-12
X	HU, Guangzhi, et al. Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes. <i>Journal of Power Sources</i> , 2012, vol. 209, p. 236-242; apartado 1-2.	1-4,6,12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
14.12.2016

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01G55/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B01J27/043 (2006.01)

C07C5/03 (2006.01)

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

C01G, B82Y, B01J, C07C

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.12.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 7,14	SI
	Reivindicaciones 1-6,8-13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-14	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JOSHI, Hemant, et al. Nanoscale, vol. 6, nº 9, p. 4588-4597.	06-02-2014
D02	SHOKROLAHI, Arash; ZALI, Abbas; GHANI, Kamal. Journal of Chemistry, vol. 2013.	2012
D03	SUN, Zhi-Peng, et al. Journal of colloid and interface science vol. 337, nº 2, p. 614-618.	2009
D04	HU, Guangzhi, et al. Journal of Power Sources, vol. 209, p. 236-242.	2012

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas sobre materiales de carbono.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de nanopartículas de sulfuro de paladio soportadas sobre materiales de carbono que comprende soportar simultáneamente azufre y paladio sobre materiales de carbono. En concreto, se prepara un complejo a partir de los complejos $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ y 1,3 bis (fenilsulfanil) 2 propanol que, posteriormente, se deposita sobre la superficie de un óxido de grafeno (apartado Experimental).

El documento D02, relativo a la hidrogenación catalítica de alquenos y alquinos utilizando como catalizador nanopartículas de paladio soportadas sobre un carbono poroso sulfonado, describe un procedimiento de obtención del catalizador que comprende modificar un material carbonoso con un área superficial de $910\text{ m}^2/\text{g}$ mediante la generación de grupos sulfónicos empleando ácido sulfúrico, la posterior incorporación de Pd mediante la adición de una solución de $PdCl_2\text{-HCl}$ y finalmente la reducción con $NaBH_4$ (apartados 2-3).

El documento D03 divulga un catalizador de paladio soportados sobre carbono mesoporoso sulfonado que se obtiene a partir de la modificación preliminar de la superficie del carbono mesoporoso con el empleo de ácido sulfanílico y adición de nitrito de isoamilo. El material resultante se dispersa en una solución de $PdCl_2$ y se reduce utilizando $NaBH_4$ (apartados 2-3).

El documento D04 describe nanocristales de paladio soportados sobre nanofibras de carbono con estructura helicoidal cuya superficie ha sido previamente modificada con bencil mercaptano utilizando $PdAc_2$ como precursor de paladio.

NOVEDAD

Las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-6 y 8-13 son conocidas de los documentos D01-D04. Así por tanto, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad conforme establece el Artículo 6.1 de L.P.

ACTIVIDAD INVENTIVA

La diferencia entre el objeto de la reivindicación 7 con respecto a los documentos D01-D04 radica en que la reducción tras la deposición del azufre y paladio se efectúa en atmósfera que contiene hidrógeno a una temperatura entre 150°C-300°C.

Sin embargo, no se puede considerar la actividad inventiva de la misma dado que la reducción mediante el empleo de una atmósfera de hidrógeno en ese intervalo de temperaturas está dentro de la práctica habitual de un experto en la materia y, por tanto, sólo puede considerarse como una opción normal que un experto en la materia seleccionaría, según las circunstancias, sin el ejercicio de la actividad inventiva.

Del mismo modo, el objeto de la reivindicación 14 tampoco implicaría actividad inventiva puesto que el uso de catalizadores de paladio en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno es ampliamente conocido del estado de la técnica.

Sería, por tanto, obvio para un experto en la materia el uso de los catalizadores conocidos de los documentos D01-D04 en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno con una expectativa razonable de éxito y sin el ejercicio de actividad inventiva.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 7 y 14 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1)