



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 342 814**

② Número de solicitud: 200900082

⑤ Int. Cl.:

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

C10G 35/06 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **13.01.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
14.07.2010

⑦ Solicitante/s:
HYNERGREEN TECHNOLOGIES, S.A.
Avda. de la Buhaira, nº 2
41018 Sevilla, ES

⑦ Inventor/es: **Melo Faus, Francisco Vicente;**
Morlanés Sánchez, Natalia;
Morales Osorio, Isidoro;
Sarmiento Marrón, Belén y
Martín Betancourt, Marianela

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤ Título: **Catalizador para un proceso para la obtención de hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua, proceso de preparación del catalizador y uso del mismo en el proceso.**

⑤ Resumen:

Catalizador para un proceso para la obtención de hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua, proceso de preparación del catalizador y uso del mismo en el proceso.

La presente invención se refiere a un catalizador para la producción de corrientes gaseosas de hidrógeno o ricas en hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Dicho catalizador comprende al menos un soporte, una fase activa y al menos dos agentes promotores, y se caracteriza porque es un sólido del tipo metal-soportado en el que la fase activa comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo VIII, y al menos un agente promotor seleccionado entre los metales alcalino-térreos o de transición; y el soporte comprende al menos un óxido mixto de carácter básico, y al menos un agente promotor que está seleccionado entre el grupo de lantánidos. La invención tiene también por objeto el procedimiento de preparación del catalizador, así como el uso del mismo en un proceso para la obtención de hidrógeno o un gas rico en hidrógeno a partir de hidrocarburos, en diferentes condiciones de operación y empleando diferentes tipos de hidrocarburos. El catalizador al que se refiere la presente invención presenta actividad y selectividad hacia la gasificación del hidrocarburo elevadas, así como una alta resistencia frente a los distintos mecanismos de desactivación que sufre el catalizador durante el proceso de reformado con vapor de agua.

ES 2 342 814 A1

DESCRIPCIÓN

Catalizador para un proceso para la obtención de hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua, proceso de preparación del catalizador y uso del mismo en el proceso.

Campo técnico de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de los catalizadores para reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la producción de corrientes gaseosas ricas en hidrógeno que pueden utilizarse en plantas de producción de hidrógeno, motores de combustión y, en especial, como combustible en sistemas de pilas de combustible, y particularmente, al sector de los catalizadores flexibles al tipo de hidrocarburo empleado y resistentes a la desactivación por formación de coque, sinterización y envenenamiento por azufre.

Estado de la técnica anterior a la invención

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que presentan la propiedad de transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica de forma eficiente y limpia (sin contaminantes, cuando se usa hidrógeno) y se pueden utilizar tanto en unidades portátiles como estacionarias.

El hidrógeno y las pilas de combustible tienen la propiedad de revolucionar el modo en el que producimos y usamos la energía. En este sentido, el desarrollo de las tecnologías de producción de hidrógeno, de las pilas de combustible, las infraestructuras necesarias para su uso y la educación del público para su aceptación, juegan un papel muy importante a la hora de que se intente alcanzar una economía fuertemente basada en el hidrógeno, es decir, en el uso del hidrógeno como portador de energía y de las pilas de combustible como dispositivos de transformación de energía.

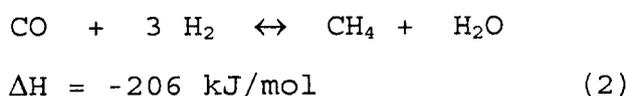
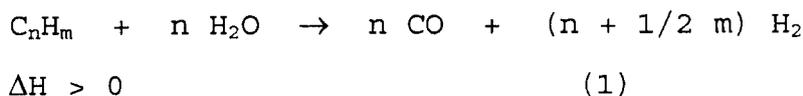
Para resolver las necesidades iniciales de una capacidad de producción menor con la mínima inversión de capital, la investigación a corto plazo se centra en la producción de hidrógeno a partir de gas natural y de combustibles líquidos. A corto y medio plazo, la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos parece ser la mejor opción para alcanzar una transición gradual hacia una economía basada en hidrógeno, dado que se puede aprovechar la infraestructura actual ya creada para el almacenamiento y distribución de los combustibles convencionales.

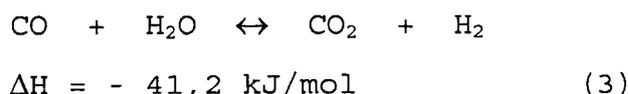
La elección óptima de la tecnología e hidrocarburo más adecuados para la obtención de hidrógeno depende de la aplicación final del producto, que es la que determina los requisitos de la composición del gas y de la escala de operación.

El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno, es también hoy en día la forma más barata de producción de hidrógeno a gran escala, y es además una tecnología de la que se conocen muchos datos (acerca del proceso, reformador, termodinámica, cinética, mecanismo, catalizador) puesto que se ha estado llevando a cabo a escala industrial desde los años 1930. Otras técnicas de obtención de hidrógeno son la oxidación parcial y el reformado autotérmico. Desde el punto de vista de su aplicación para pilas de combustible como fuente de energía, el reformado con vapor de hidrocarburos es el proceso que produce mayor concentración de hidrógeno en el producto (70-80% en el proceso de reformado con vapor frente a 40-50% en el los procesos de oxidación parcial y reformado autotérmico, en base seca) y menores emisiones de CO₂ por mol de hidrógeno producido (0,20 en el proceso de reformado con vapor frente a 0,35 y 0,85 para los procesos de reformado autotérmico y oxidación parcial, respectivamente). Sin embargo por su naturaleza endotérmica, requiere un mayor aporte energético, por lo que la integración del procesado del hidrocarburo con la operación de la pila electroquímica, es esencial para aumentar la eficacia del proceso global.

Teniendo en cuenta aspectos tales como la disponibilidad, toxicidad y densidad de energía, se considera que los hidrocarburos líquidos (gasolina y diésel) pueden ser los más adecuados para su uso como materia prima en la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor. Por otro lado, el uso de hidrocarburos líquidos se beneficia de la infraestructura ya creada para el almacenamiento y distribución de los combustibles convencionales.

El reformado con vapor convierte una corriente de hidrocarburos en una mezcla gaseosa formada por H₂, CO, CO₂ y CH₄. Se trata de un proceso catalítico, fuertemente endotérmico, que tiene lugar sobre la superficie de un catalizador de tipo metal soportado. Las principales reacciones que tienen lugar son las siguientes:





5

En la práctica de esta operación se trabaja a conversión completa del hidrocarburo, y la composición del producto de la reacción depende de las condiciones operativas a las que tiene lugar el proceso (presión, temperatura, relación agua/carbono y velocidad espacial), y también del catalizador empleado. Así, para la obtención de una corriente de gas rica en hidrógeno conviene trabajar a baja presión, alta temperatura y con una relación agua/carbono elevada, preferiblemente mayor que 3, con el fin de desplazar al máximo los equilibrios termodinámicos que determinan la composición del gas hacia la formación de hidrógeno.

15

El proceso de reformado con vapor habitualmente tiene lugar sobre la superficie de un catalizador sólido que comprende al menos un metal del grupo VIII del sistema periódico siendo el níquel el metal habitualmente preferido ya que presenta una mejor relación actividad/coste. El metal suele estar soportado sobre un material que le confiere suficiente resistencia mecánica y térmica para el proceso, normalmente α - Al_2O_3 , óxidos refractarios, aluminosilicatos y también soportes básicos (MgO). Sobre estos catalizadores se introducen aditivos que prevengan la formación de coque, siendo la adición de álcalis (KO_2) y el uso de magnesia comunes para este fin.

20

Las severas condiciones de operación a las que tiene lugar el proceso de reformado de los hidrocarburos hacen que puedan producirse, además de la formación de coque, otros mecanismos de desactivación del catalizador como son la sinterización, la oxidación del níquel metálico, la reacción del mismo con el soporte formando compuestos difícilmente reducibles (p.e. NiAl_2O_4) y el envenenamiento por la presencia de compuestos de azufre presentes en el hidrocarburo a procesar. Estos mecanismos de desactivación también van a depender de las características del catalizador.

25

Debido a estos inconvenientes, para que el catalizador pueda ser utilizado en la operación de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la obtención de hidrógeno, debe poseer resistencia mecánica, estabilidad térmica, resistencia a la formación de coque y a otros mecanismos de desactivación, además de actividad catalítica y selectividad hacia la gasificación del hidrocarburo elevadas.

30

Descripción de la invención

35

La presente invención tiene por objeto un catalizador aplicable a un proceso para la obtención de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua. La invención también tiene por objeto el procedimiento de preparación de tal catalizador, así como el uso del mismo en el proceso descrito en condiciones de operación diferentes y empleando distintos hidrocarburos. Con estos objetos se pretende superar los inconvenientes del estado de la técnica antes detallados.

40

De acuerdo con la invención, el catalizador comprende un soporte, una fase activa y al menos dos agentes promotores, y se caracteriza por que el catalizador es un sólido del tipo metal-soportado en el que

45

la fase activa comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo VIII, como por ejemplo níquel, cobalto, hierro, rodio, paladio, rutenio y/o platino, preferentemente níquel, y al menos un agente promotor seleccionado entre los metales alcalino-térreos o de transición, como por ejemplo cobre, cobalto, manganeso, paladio, rutenio, renio, calcio y/o cinc, preferentemente cobalto, renio o combinaciones de los mismos; y

50

el soporte comprende al menos un óxido mixto de carácter básico, preferentemente un óxido mixto de magnesio y aluminio, y al menos un agente promotor que está seleccionado entre los óxidos correspondientes a los elementos que forman el grupo de lantánidos, preferentemente óxido de cerio.

55

El catalizador desarrollado es de tipo metal soportado basado preferentemente en níquel, y, en particular, puede obtenerse mediante la preparación de óxidos mixtos a partir de la descomposición térmica de materiales con estructura de tipo hidrotalcita (los cuales pueden prepararse mediante el método de coprecipitación), y una posterior etapa de activación, resultando finalmente un material caracterizado por presentar pequeños cristales altamente dispersos en el seno de una matriz con área superficial elevada. En función de las variables de la síntesis del material precursor de tipo hidrotalcita y el método de preparación, se puede modificar el grado de interacción que se establece entre el metal y el soporte para conseguir una dispersión adecuada del níquel, logrando obtener partículas de tamaño medio entre 3 y 10 nm, sobre una matriz de área superficial (BET) entre 200 y 300 m^2/g .

60

De acuerdo con la invención, el catalizador comprende una fase activa altamente dispersada sobre un soporte que le confiere suficiente resistencia mecánica (manteniendo su estructura en condiciones de velocidad espacial, temperatura y presión parcial de vapor de agua elevadas); además el soporte participa activamente en la reacción superficial que tiene lugar durante el proceso, en el sentido en que participa en la activación del agua (adsorción-disociación y movilidad de las especies oxígeno hacia los centros activos sobre los que se encuentran las especies carbono). El catalizador en su formulación contiene diversos agentes promotores, tanto de la fase activa como del soporte, que mejoran tanto la actividad y selectividad, así como la resistencia frente a los distintos mecanismos de desactivación que tienen lugar en los procesos de reformado con vapor.

65

ES 2 342 814 A1

En una realización preferida de la invención, el catalizador tiene un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,74	M
43,70	F
44,58	MF
51,84	M
62,78	M

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

Los valores indicados corresponden a una caracterización del catalizador mediante difracción de rayos X en la que las medidas se realizan en un difractómetro Philips PW 1830 (controlador PW 1710) empleando la radiación K_α del Cu (potencia de la radiación 30 mA, 40 kV), y para la identificación de fases se utiliza un programa de barrido que mide $0,5^\circ$ por paso desde $3,5^\circ$ a 70° de 2θ y emplea un tiempo de medida por paso de 0,25 segundos. Los demás patrones de rayos X, así como los difractogramas de rayos X a los que se hace referencia en la presente memoria descriptiva y en sus reivindicaciones, se han obtenido en las mismas condiciones básicas.

En una realización aún más preferida, el catalizador presenta un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,74	M
43,70	M
44,58	MF
51,84	D
62,78	M

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

ES 2 342 814 A1

Según una realización preferida, el catalizador descrito comprende entre un 1% y un 15% en peso de la fase activa y entre un 1% y un 20% en peso de cada uno de los agentes promotores (de la fase activa y del soporte). Más preferentemente, el catalizador comprende entre un 3% y un 10% en peso de la fase activa, y entre un 5% y un 15% en peso de cada uno de dichos agentes promotores.

5

Según una realización preferente, el precursor laminar del soporte puede tener estructura de tipo hidrotalcita y comprende cationes divalentes [M(II)] y cationes trivalentes [M(III)] en una relación molar de $[M(III)/M(II)+M(III)] = 0,2-0,33$. De manera más preferente el soporte comprende un óxido mixto con una relación molar de $[M(III)/M(II)+M(III)] = 0,2 - 0,33$, siendo [M(II)] preferentemente magnesio y [M(III)] preferentemente aluminio, conteniendo la proporción molar Al/(Al+Mg) en el intervalo entre 0,20 y 0,33, el contenido de níquel puede estar entre el 1 y el 15% en peso, el contenido de cobalto puede estar entre el 1 y el 20% en peso, y el contenido de óxido de cerio puede estar entre 1 y el 20% en peso.

10

Según otra realización aún más preferente el óxido mixto de magnesio y aluminio contiene la proporción molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25, el contenido de níquel puede estar entre el 3 y el 10% en peso, el contenido de cobalto puede estar entre el 5 y el 15% en peso, y el contenido de óxido cerio puede estar entre 5% y el 15% en peso.

15

Según otra realización todavía más preferente, el contenido en níquel puede estar entre el 5% y el 7% en peso, el contenido de cobalto puede estar entre el 6% y el 9% en peso, y el contenido de óxido de cerio puede estar entre el 7% y el 10% en peso.

20

Según una realización particular la fase activa puede contener además de cobalto, otro agente promotor de la fase activa que puede ser renio. El contenido de renio puede estar preferentemente entre 0,1 y 2% en peso.

25

La presente invención también se refiere al procedimiento de preparación del catalizador con las características antes descritas. Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

una primera etapa, de síntesis, en la que se prepara un precursor del catalizador que es un hidróxido doble laminar con estructura de tipo hidrotalcita que contiene todos los elementos constituyentes del catalizador,

30

una segunda etapa, de descomposición térmica, en la que se forma un óxido mixto a partir de la calcinación del precursor laminar preparado en la primera etapa,

35

una tercera etapa, de activación, en la que se obtiene el catalizador de tipo metal soportado mediante un tratamiento de reducción del óxido mixto formado en la segunda etapa.

40

En la etapa de síntesis se puede preparar el precursor de tipo hidrotalcita, por ejemplo mediante coprecipitación de todos los elementos constituyentes. La relación molar entre ellos para favorecer la formación de la estructura laminar típica de la hidrotalcita es: $[M(III)/(M(II)+M(III))] = 0,2-0,33$. Lo que quiere decir que la relación entre cationes trivalentes con respecto a los cationes totales (suma de cationes tri y divalentes) está comprendida en el rango entre 0,2 y 0,33.

45

La etapa de descomposición térmica implica la obtención de un óxido mixto a partir de la calcinación del precursor sintetizado en la primera etapa. El óxido mixto se puede generar con un tratamiento de calcinación en atmósfera de aire hasta una temperatura entre 723 y 1273 K, preferentemente entre 923 y 973 K.

50

La etapa de activación para la formación del catalizador final a partir del óxido mixto generado en la segunda etapa, implica un tratamiento de activación. La activación del óxido mixto para generar el catalizador de tipo metal-soportado, puede consistir en un tratamiento de reducción hasta una temperatura entre 873 K y 1173 K, preferentemente entre 973 y 1023 K.

55

En los casos en que se introduce un segundo agente promotor de la fase activa, el procedimiento comprende además una etapa de impregnación del renio que se lleva a cabo entre la etapa de descomposición térmica y la etapa de activación.

60

Según una realización preferente, la síntesis del precursor laminar puede incluir los pasos siguientes: preparación de dos disoluciones (una disolución contiene los metales de interés y la otra disolución contiene la base precipitante de los mismos), coadición de las mismas para la obtención de un gel, envejecimiento del gel para la cristalización de la fase hidrotalcita, lavado del gel hasta pH neutro y secado del gel neutro; la etapa de descomposición térmica puede consistir en este caso en un proceso de calcinación en atmósfera de aire a una temperatura entre 723 K y 1273 K, mientras que la etapa de activación puede consistir en un tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno hasta una temperatura entre 873 K y 1173 K.

65

Según una realización particular, la síntesis del precursor laminar con estructura de tipo hidrotalcita contiene todos los elementos constituyentes del catalizador, y los cationes divalentes y trivalentes guardan la relación molar: $[M(III)/(M(II)+M(III))] = 0,2-0,33$. Más preferentemente, la relación molar es de 0,25. En este caso, la etapa de descomposición térmica puede consistir en un proceso de calcinación en atmósfera de aire hasta una temperatura entre 723 K y 1273 K y la etapa de activación puede consistir en un tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno hasta una

ES 2 342 814 A1

temperatura entre 873 K y 1173 K. Según esta realización particular la impregnación del renio (antes de la etapa de activación) se realiza de manera preferente a volumen de poro, vía solución alcohólica.

De manera preferente, la proporción molar entre los cationes divalentes y trivalentes del precursor laminar con estructura hidrotalcita $[M(III)/(M(II)+M(III))]$ es igual a 0,25, la etapa de calcinación en atmósfera de aire se realiza a una temperatura entre 773 y 1173 K y la etapa de reducción en atmósfera de hidrógeno se realiza a una temperatura entre 873 y 1073 K. Según esta realización preferida la impregnación del renio (antes de la etapa de activación) se realiza de manera preferente a volumen de poro, vía solución alcohólica.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el precursor laminar con estructura de tipo hidrotalcita puede presentar un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
11,94	MF
23,68	MF
34,96	F
39,16	M
46,41	M
60,97	F
62,23	F

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

Según esta realización preferida, la etapa de calcinación en atmósfera de aire se realiza a una temperatura entre 873 y 973 K, el óxido mixto puede presentar un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,72	M
43,75	MF
63,15	F

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

ES 2 342 814 A1

Asimismo, cuando según esta realización la etapa de reducción en atmósfera de hidrógeno se realiza a una temperatura entre 973 y 1073 K, se obtiene un catalizador que puede presentar un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,74	M
43,70	M
44,58	MF
51,84	D
62,78	M

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

De acuerdo con la invención, el catalizador puede comprender un 1 a 15% en peso, preferentemente un 3 a 10% en peso, de la fase activa así como un 1 a 20% en peso, preferentemente 5 a 15% en peso del agente promotor. Cuando la fase activa comprende níquel y el segundo agente promotor es cerio, el catalizador preferentemente comprende un 5 a 7% en peso de níquel y un 7 a 10% en peso de óxido de cerio.

El catalizador conforme a la presente invención, empleado en procesos catalíticos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, presenta una alta actividad catalítica, con conversión prácticamente total del hidrocarburo alimentado, alta selectividad para la producción de hidrógeno, y alta estabilidad sin desactivación por formación de coque en condiciones de baja relación agua/carbono. Estas características catalíticas son adecuadas para su empleo en este tipo de procesos, y pueden obtenerse, por ejemplo, aprovechando las propiedades físico-químicas y texturales que se desprenden de la estructura laminar de un precursor de tipo hidrotalcita. Estos precursores permiten un diseño racional de catalizadores multifuncionales nanoestructurados, altamente funcionalizados a nivel atómico, con interdispersión homogénea entre los elementos constituyentes, caracterizados por presentar pequeños cristales altamente dispersos en el seno de una matriz con carácter básico y de área superficial elevada; el procedimiento de preparación del catalizador permite controlar la naturaleza de los centros activos así como la de su entorno. En función de la composición, el método de precipitación y los distintos tratamientos térmicos a los que es sometido el sólido durante las etapas de síntesis, se establece un grado de interacción metal- soporte que es el que permite controlar tanto las características de los centros activos así como las de su entorno.

La presente invención también se refiere al uso del catalizador de las características anteriormente indicadas que puede prepararse según el procedimiento descrito, en un método para la obtención de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno a partir de distintos hidrocarburos.

El método implica la reacción de reformado del hidrocarburo con vapor de agua en presencia del catalizador desarrollado y en condiciones de operación determinadas.

De manera preferente el hidrógeno o el gas rico en hidrógeno obtenido a partir de hidrocarburos es adecuado para su empleo en pilas de combustible.

El método de obtención es preferentemente un proceso catalítico de reformado de un portador de hidrógeno seleccionado entre el grupo de combustibles fósiles como gas natural, nafta, diésel, o también aceites vegetales, que comprende hacer reaccionar el portador de hidrógeno con agua en presencia del catalizador, a una temperatura entre 673 y 1073 K para obtener una mezcla de gases que contiene hidrógeno. El agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una presión entre 0 y 5 bar, preferentemente entre 0 y 3 bar, y más preferentemente a presión atmosférica.

Según una realización preferente, el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar en una relación mol de agua/mol de carbono del portador de hidrógeno entre 5:1 y 1:1, preferentemente entre 4:1 y 2:1.

ES 2 342 814 A1

De manera preferente, el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una temperatura entre 773 y 1023 K, preferentemente entre 923 y 973 K.

5 El agua que se hace reaccionar con el portador de hidrógeno está presente preferentemente en forma de vapor de agua.

Según otra realización preferente, la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se alimenta a una pila de combustible de media o alta temperatura.

10 Según una ulterior realización preferente, la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se somete a una etapa de purificación para convertir al menos parte del monóxido de carbono eventualmente presente en la mezcla de gases, en dióxido de carbono para obtener una mezcla de gases purificada, y porque dicha mezcla purificada de gases se alimenta a una pila de combustible. Según esta realización la pila de combustible puede estar seleccionada entre pilas de combustible de temperatura intermedia y de
15 baja temperatura.

Cuando el catalizador se emplea en el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua, llevado a cabo en un reactor tubular continuo de lecho fijo, en las siguientes condiciones de operación: relación agua/carbono entre 1 y 4 moles de agua por cada átomo gramo de carbono, temperatura entre 773 y 1073 K, presión comprendida entre 0 y 3 bar sobre la atmosférica y velocidades especiales del gas entre 50000 y 200000 h⁻¹; se produce conversión total del hidrocarburo, y se obtiene una corriente gaseosa rica en hidrógeno, entre 65 y 70% en volumen, obteniendo como subproductos monóxido y dióxido de carbono y metano (entre 3 y 1% vol.). En ensayos de larga duración en las condiciones más severas de operación, se mantiene la actividad sin apreciarse signos de desactivación. Las condiciones de operación preferentes para el uso del catalizador desarrollado en la presente invención, en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, son las siguientes: relación agua/carbono entre 3 y 3.5 moles de agua por cada átomo gramo de carbono, temperatura de reacción entre 923 y 973 K, presión de trabajo entre 0 y 1 bar sobre la presión atmosférica y velocidad espacial del gas entre 70000 y 150000 h⁻¹.

En una realización de este uso según la invención, la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se alimenta a una pila de combustible de alta temperatura. En este caso, esta mezcla que contiene el hidrógeno producido puede ser alimentada directamente al ánodo de una pila de combustible de alta temperatura, como por ejemplo, pilas de combustible de carbonatos fundidos -MCFC- o pilas de combustible de óxidos sólidos -SOFC, IT-SOFC- sin necesidad de purificación. Esto se debe a que el CO₂ se comportaría como un inerte y el resto de los componentes presentes en la mezcla de gases, tales como CO y CH₄, actuarían como combustible en este tipo de celdas, donde por reacción con el oxígeno del aire alimentado en el cátodo, se generaría energía eléctrica.

En otra realización del uso según la invención, la mezcla de gases que comprende el hidrógeno resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se somete a una etapa de purificación para convertir al menos parte de monóxido de carbono eventualmente presente en la mezcla de gases purificada, y porque dicha mezcla se alimenta a una pila de combustible. Esta realización es especialmente adecuada para el caso de pilas de combustible de temperatura intermedia, como por ejemplo, pilas de combustible de ácido fosfórico -PAFC- o pilas de combustible de baja temperatura, como por ejemplo, pilas de combustible poliméricas -PEMFC-, en las que es necesario introducir distintas etapas de purificación para reducir la concentración de monóxido de carbono a los niveles requeridos para el correcto funcionamiento de tales pilas de combustible (1% vol. y 50 ppm, respectivamente). Para llevar a cabo esta purificación, puede emplearse una reacción denominada “desplazamiento del gas de agua” (*water gas shift*, WGS), en la que el monóxido de carbono reacciona con agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono. La ventaja de esta reacción es doble, ya que, además de eliminar el CO presente en la corriente de reformado, se aumenta el contenido en hidrógeno. Generalmente, la concentración remanente de CO que suele quedar después de la etapa de WGS, suele ser más elevada que la que puede alimentar a una pila de combustible de baja temperatura de tipo polimérico. Para reducir esta concentración de CO remanente existen varias alternativas entre las que cabe destacar los sistemas PSA (*Pressure Swing Adsorption*), metanación y oxidación selectiva de monóxido de carbono. El agua generada en la pila de combustible, se podría recircular al proceso de producción de hidrógeno, minimizando su consumo en el esquema global del proceso.

55 Puede observarse que la presente invención no solo permite obtener hidrógeno a partir de distintos hidrocarburos con un catalizador económico, duradero y estable, sino también la producción estacionaria y no estacionaria de tal hidrógeno, con un rendimiento en la producción de hidrógeno próximo al termodinámico en las condiciones empleadas. Además la mezcla de gases generada puede servir de alimentación directa a pilas de combustible de media o alta temperatura.

Breve descripción de las figuras

65 A continuación se describirán aspectos de la invención sobre la base de unos ejemplos en los que se hará referencia a unas figuras que forman parte integrante de la presente memoria descriptiva, donde:

la Figura 1 muestra un diagrama de difracción de rayos X correspondiente a un precursor laminar con estructura tipo hidrotalcita, sintetizado para la preparación de un catalizador conforme a la presente invención,

ES 2 342 814 A1

la Figura 2 muestra un diagrama de difracción de rayos X correspondiente a un óxido mixto resultante de la descomposición térmica del precursor laminar caracterizado en la figura 1,

la Figura 3 muestra un diagrama de difracción de rayos X correspondiente al catalizador de tipo metal soportado obtenido a partir del óxido mixto caracterizado en la figura 2,

la Figura 4 muestra los resultados de conversión de distintos hidrocarburos en la reacción de reformado con vapor de agua en función de la temperatura de reacción, llevada a cabo en presencia del catalizador caracterizado en la Figura 3, siendo los hidrocarburos estudiados una corriente de gas natural, de nafta, de diésel y de aceite de girasol,

la Figura 5 muestra los resultados de conversión de nafta en la reacción de reformado con vapor de agua en función del tiempo de reacción, llevada a cabo en presencia del catalizador caracterizado en la Figura 3, bajo condiciones experimentales de alta temperatura y baja relación agua/carbono,

la Figura 6 muestra la distribución de los productos obtenida en el ensayo catalítico al que hace referencia la Figura 5,

la Figura 7 muestra los resultados de conversión de un diésel comercial con 5 ppm de azufre en una reacción de reformado con vapor de agua, en función del tiempo de reacción, llevada a cabo en presencia del catalizador caracterizado en la Figura 3,

la Figura 8 muestra la distribución de los productos obtenida en el ensayo catalítico al que hace referencia la Figura 7.

la Figura 9 muestra los resultados de conversión de un diésel comercial con 5 ppm de azufre en una reacción de reformado con vapor de agua en función del tiempo de reacción, llevada a cabo en presencia del catalizador caracterizado en la Figura 3,

la Figura 10 muestra la distribución de los productos obtenidos en el ensayo catalítico al que hace referencia la Figura 9,

las Figuras 11-15 muestran los resultados de conversión de distintos hidrocarburos (gas natural, nafta, diésel y aceite de girasol) en la reacción de reformado con vapor de agua en función de la temperatura de reacción en presencia de los catalizadores NiMgAl, NiMgCoAlCe, 1ReNiMgCoAlCe.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del catalizador NiMgCoAlCe

A continuación se describen las etapas de la preparación de un catalizador de composición NiMgCoAlCe.

El catalizador preparado se caracterizó mediante difracción de rayos X después de cada una de las etapas que incluye la síntesis. Las medidas se realizaron en un difractómetro Philips PW 1830 (controlador PW 1710) empleando la radiación K_{α} del Cu (potencia de la radiación 30 mA, 40 kV). Para la identificación de fases se utilizó un programa de barrido que mide $0,5^{\circ}$ por paso desde $3,5^{\circ}$ a 70° de 2θ y emplea un tiempo de medida por paso de 0,25 segundos.

1ª Etapa

Síntesis del precursor laminar con estructura de tipo hidrotalcita

HT-NiMgCoAlCe: Se ha sintetizado un precursor laminar con los siguientes valores:

- relación $[(Al^{3+}+Ce^{3+})/(Ni^{2+}+Mg^{2+}+Al^{3+})]$ igual a 0,25,
- porcentaje de níquel en el óxido mixto a un 5% en peso,
- relación Al/Ce igual a 10 y la relación Mg/Co igual a 20.

Para la síntesis de este material se prepararon dos disoluciones acuosas; una ácida y otra básica. La disolución ácida contenía los nitratos níquel, magnesio, cobalto, aluminio y cerio con una concentración total $(Ni^{2+}+Mg^{2+}+Co^{2+}+Al^{3+}+Ce^{3+})$ igual a 1.5 M, mientras que la disolución básica se obtuvo mezclando las cantidades adecuadas de NaOH y Na_2CO_3 que permitirían mantener una relación $[CO_3^{2-}/(Ni^{2+}+Mg^{2+}+Co^{2+}+Al^{3+}+Ce^{3+})]$ igual a 0,66 y el pH del gel de síntesis en 13. Las disoluciones se añadieron simultáneamente a una velocidad de 30 ml/h, a temperatura ambiente,

ES 2 342 814 A1

a presión atmosférica y con agitación mecánica vigorosa durante 4 horas. El gel obtenido se envejeció en botes de propileno a 333 K durante 12 horas. Tras el envejecimiento el sólido se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH en las aguas de lavado era neutro (pH = 7). Por último se secó a 333 K durante 12 horas.

5 El sólido obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X resultando el diagrama que se muestra en la figura 1, en la cual se observan las señales de difracción correspondientes a un hidróxido doble laminar con estructura de tipo hidrotalcita.

10 2ª Etapa

Formación del óxido mixto correspondiente

15 El precursor laminar preparado en la etapa 1 se calcinó en atmósfera de aire hasta 923 K durante 6 horas y se obtuvo un óxido mixto Ni-Mg-Co-Al-Ce. En la figura 2 podemos visualizar el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al óxido mixto resultante de la descomposición térmica del precursor laminar.

20 3ª Etapa

Obtención del catalizador de tipo metal soportado

25 El óxido mixto resultante de la etapa 2 se activó en atmósfera reductora de hidrógeno hasta 973 K durante 2 horas y se obtuvo un sólido de tipo metal-soportado (NiCo/MgAlCeO_x) que se podía usar como catalizador en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. En la figura 3 podemos visualizar el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al óxido mixto resultante de la descomposición térmica del precursor laminar.

30 Ejemplo 2

Uso del catalizador preparado según el ejemplo 1, en el proceso de reformado con vapor de hidrocarburos diferentes

35 El reactor empleado en los ensayos catalíticos se construyó con acero refractario AISI 310, para soportar la elevada temperatura de operación; las dimensiones del mismo eran 400/9,7/2 (largo/diámetro externo/pared, en mm) y estaba alojado en el interior de una sección calefactada formada por cuatro zonas de calefacción independientes (600 W) que cubrían longitudinalmente el lecho catalítico. El control de temperatura de las cuatro zonas de calefacción se realizó mediante cuatro termopares alojados en el interior de una vaina situada a lo largo del eje axial del reactor. El lecho catalítico estaba constituido por el catalizador mezclado con una determinada cantidad de carburo de silicio que actuaba como agente diluyente inerte (catalizador/diluyente = 1/14, en peso).

40 Se estudió el reformado con vapor de agua de una corriente de gas natural, de nafta o de diésel. Como compuesto representativo del gas natural se eligió el metano (CH₄). Como fracción representativa de la nafta se eligió una mezcla de heptano y hexano (70% n-heptano, 30% n-hexano, porcentaje en peso) de fórmula molecular media C_{6,7}H_{15,3}. Como fracción representativa del diésel se eligió una mezcla de butil-benceno, 1-octeno y dodecano-tetradecano-hexadecano representando las fracciones aromática, olefínica y parafínica presentes en el diésel (12% butilbenceno, 5% 1-octeno, 83% (dodecano + tetradecano + hexadecano), porcentaje en peso); la fórmula molecular media de esta mezcla era C₁₄H₂₉.

45 Las cargas indicadas anteriormente entran en el grupo de combustibles fósiles, por ello, también se eligió un aceite de girasol representando una materia prima renovable. El aceite de girasol (marca Carrefour) se caracterizó mediante análisis elemental para determinar su composición, correspondiéndole la fórmula molecular siguiente: C₅₇H₉₉O₆.

50 En los ensayos realizados con las distintas alimentaciones, se mantuvo constante la masa de catalizador (500 mg, con tamaño de partícula comprendido entre las luces de malla de 0,25 y 0,42 mm), la velocidad espacial total del gas (127000 L·kg⁻¹·h⁻¹), la relación agua/carbono (3 mol H₂O/mol C) y el número de átomos gramo de carbono en la mezcla reactante. El flujo molar de metano era 6,7 veces mayor que el de nafta, el de diésel 6,7/14 veces el de nafta, y el de aceite de girasol era 6,7/57 veces el de la nafta. De este modo, las presiones parciales de cada uno de los hidrocarburos eran diferentes, y también lo fue el tiempo de contacto con respecto a la masa de catalizador. En la siguiente tabla podemos observar los valores de estas variables:

60

65

TABLA 1

Presión parcial de los distintos hidrocarburos estudiados, y tiempos de contacto

hidrocarburo	$P_{\text{hidrocarburo}}$ (kPa)	W/F (g h/mol hidrocarburo)
metano	24	0,7
nafta	3,58	4,7
diesel	1,71	9,5
aceite de girasol	0,42	40,4

En la Figura 4 se muestra la actividad del catalizador en función de la temperatura de reacción para los distintos hidrocarburos estudiados (Condiciones de operación: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 673\text{-}1073 \text{ K}$, $S/C = 3,3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{át-gramo C}$ y $GHSV = 225160 \text{ Lkg}^{-1}\text{h}^{-1}$). Se puede ver como en estas condiciones los tres hidrocarburos alcanzaron conversión total. Se pone de manifiesto la posibilidad de utilizar materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de HDL para la reacción de ref orinado con vapor de hidrocarburos distintos, como son gas natural, nafta, diésel y aceite de girasol.

Ejemplo 3

Estabilidad del catalizador en el proceso de reformado de nafta con vapor en condiciones severas (relación agua/carbono estequiométrica)

Para estudiar la resistencia del catalizador desarrollado en el ejemplo 1, a la formación de coque se realizó un ensayo catalítico en condiciones de temperatura alta (1023 K) y relación agua/carbono baja ($1 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{mol C}$). El ensayo se realizó en el reactor descrito en el Ejemplo 2. El hidrocarburo alimentado en este ensayo fue la fracción representativa de la nafta. En la Figura 5 (Condiciones de operación: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1023 \text{ K}$, $S/C = 1 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo gramo C}$, $W/F = 5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol hidrocarburo}$, $GHSV = 137000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $P_{\text{CnHm}} = 4 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 27 \text{ kPa}$) se muestra la conversión de nafta en función del tiempo de reacción. La distribución de los productos de reacción obtenida en este ensayo puede observarse en la Figura 6 (Condiciones de operación: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1023 \text{ K}$, $S/C = 1 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{át gramo C}$, $W/F = 5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol hidrocarburo}$, $GHSV = 137000 \text{ h}^{-1}$, $P_{\text{CnHm}} = 4 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 82 \text{ kPa}$).

Ejemplo 4

Estabilidad del catalizador en el proceso de reformado de diésel con vapor, cuando el diésel contiene hasta 5 ppm de azufre

Este ensayo se llevó a cabo para estudiar la resistencia del catalizador desarrollado en el ejemplo 1, al envenenamiento por azufre ensayo catalítico utilizando un diésel comercial con un contenido total en azufre de 5 ppm, y se realizó en el reactor descrito en el Ejemplo 2. En la Figura 7 se muestra la conversión de diésel en función del tiempo de reacción (Condiciones de operación: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 923 \text{ K}$, $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo gramo C}$, $W/F = 15,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol hidrocarburo}$, $GHSV = 70000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $P_{\text{CnHm}} = 2,3 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 95,4 \text{ kPa}$). La distribución de los productos de reacción obtenida en este ensayo se puede observar en la Figura 8 (Condiciones de operación: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 923 \text{ K}$, $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo gramo C}$, $W/F = 15,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol hidrocarburo}$, $GHSV = 70000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $P_{\text{CnHm}} = 2,3 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 95,4 \text{ kPa}$).

Estabilidad del catalizador en otras condiciones de operación

El catalizador desarrollado 5NiMgCoAlCe, estuvo en funcionamiento durante 43 horas de reacción, con paradas al final de cada día de trabajo y arranques al día siguiente. La parada consistía en el corte de alimentación y bajada de la temperatura hasta 673 K . El arranque consistía en alimentar la mezcla reactante cuando la temperatura del lecho alcanzaba 973 K . Previamente se subía la temperatura del lecho hasta 1073 K en presencia de la mezcla reductora $10\% \text{ H}_2$ en N_2 . Los resultados de actividad a esa temperatura se presentan en las figuras 9 y 10 (Condiciones de operación: $Q_{\text{diésel}} = 3 \text{ ml/min}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 973 \text{ K}$, $S/C = 3,3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo gramo de carbono}$, $W/F = 52,4 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol de diésel}$, $GHSV = 21656 \text{ Lkg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

ES 2 342 814 A1

Ejemplo 5

Introducción de renio sobre el catalizador preparado en el Ejemplo 1, obtención del catalizador 1ReNiMgCoAlCe

5 En este ejemplo se describe la preparación de un catalizador de composición 1ReNiMgCoAlCe a partir del catalizador NiMgCoAlCe.

10 Las dos primeras etapas de la síntesis descritas en el ejemplo 1, (la primera: preparación del precursor laminar con estructura de tipo hidrotalcita y la segunda: formación del óxido mixto correspondiente) fueron las mismas para este catalizador.

15 A continuación, se realizó la introducción de renio en la composición mediante impregnación tras la segunda etapa de calcinación. La impregnación se realizó a volumen de poro disolviendo el precursor de renio en etanol para evitar la regeneración de la estructura laminar del precursor.

20 Posteriormente a la etapa de impregnación, el catalizador - se sometió de nuevo a una etapa de calcinación en atmósfera de aire hasta 873 K durante 5 horas para formar el óxido de renio. Finalmente se activó en atmósfera reductora de hidrógeno hasta 973 K durante 2 horas obteniendo un sólido de tipo metal-soportado (NiCoRe/MgAlCeO_x) que se podía usar como catalizador en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. El catalizador así obtenido presenta un diagrama de difracción de rayos X análogo al de la figura 3 puesto, ya que las especies de renio no se observan cuando éste se introduce en porcentajes entre 0,2 y 2% en peso.

Ejemplo 6

25 *Mejora de las características del catalizador preparado en el ejemplo 5 con respecto al catalizador preparado en el ejemplo 1, cuando se usa en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua*

30 El catalizador 1ReNiMgCoAlCe se empleó en el proceso de reformado con vapor de diferentes hidrocarburos. Los hidrocarburos estudiados y el diseño de los experimentos se han descrito en el ejemplo 2.

35 En las figuras 11-15 se muestran los resultados de conversión de los distintos hidrocarburos estudiados en función de la temperatura de reacción. En ellas se observa, para cada uno de los hidrocarburos, la actividad del catalizador NiMgCoAlCe preparado según el ejemplo 1, del catalizador 1ReNiMgCoAlCe preparado según el ejemplo 5, y también la de un catalizador base NiMgAl. En todas las figuras se observa como aumenta la actividad del catalizador base cuando se introduce Co y Re.

Condiciones de operación:

40 - Figura 11: P = 1 atm, T = 673-1073 K, S/C = 3,3 mol H₂O/átomo gramo C y GHSV = 225160 Lkg⁻¹h⁻¹.

- Figura 12: P = 1 atm, T = 673-1073 K, S/C = 3,3 mol H₂O/átomo gramo C y GHSV = 225160 Lkg⁻¹h⁻¹.

45 - Figura 13: P = 1 atm, T = 673-1073 K, S/C = 3,3 mol H₂O/átomo gramo C y GHSV = 225160 Lkg⁻¹h⁻¹.

- Figura 14: P = 1 atm, T = 673-1073 K, S/C = 3,3 mol H₂O/átomo gramo C y GHSV = 225160 Lkg⁻¹h⁻¹.

50 - Figura 15: P = 1 atm, T = 773-973 K, S/C = 3 mol H₂O/átomo gramo de carbono, W/F = 15.5 g_{cat}·h/mol de diésel, GHSV = 70846 Lkg⁻¹h⁻¹.

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador para la obtención de hidrógeno, o de un gas rico en hidrógeno, mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua, que comprende un soporte, una fase activa y al menos dos agentes promotores, **caracterizado** porque el catalizador es un sólido del tipo metal-soportado en el que
- 10 la fase activa comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo VIII, y al menos un agente promotor seleccionado entre los metales alcalino-térreos o de transición; y
- 10 el soporte comprende al menos un óxido mixto de carácter básico, y al menos un agente promotor que está seleccionado entre el grupo de lantánidos.
- 15 2. Un catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende
- entre un 1% y un 15% en peso de la fase activa,
 - entre un 1% y un 20% en peso de cada uno de los agentes promotores.
- 20 3. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque comprende
- entre un 3% y un 10% en peso de la fase activa,
 - entre un 5% y un 15% en peso de cada uno de los agentes promotores.
- 25 4. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque el metal de transición en la fase activa es níquel.
- 30 5. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el óxido mixto del soporte comprende cationes divalentes [M(II)] y cationes trivalentes [(MIII)].
- 35 6. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el óxido mixto del soporte contiene una proporción molar $[M(III)/M(II)+M(III)]$ en un intervalo comprendido entre 0,20 y 0,33.
- 40 7. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el óxido mixto del soporte es de magnesio y aluminio.
- 40 8. Un catalizador según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el óxido mixto de magnesio y aluminio contiene una proporción molar $Al/(Al+Mg)$ de 0,25.
- 45 9. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el al menos un agente promotor de la fase activa es cobalto.
- 50 10. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el agente promotor del soporte es óxido de cerio.
- 50 11. Un catalizador según una de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado** porque comprende
- níquel, en una proporción entre un 1% y un 15% en peso
 - cobalto, en una proporción entre un 1% y un 20% en peso
 - óxido de cerio, en una proporción entre un 1% y un 20% en peso.
- 55 12. Un catalizador según la reivindicación 11, **caracterizado** porque comprende
- níquel, en una proporción entre un 3% y un 10% en peso
 - cobalto, en una proporción entre un 5% y un 15% en peso
 - óxido de cerio, en una proporción entre un 5% y un 15% en peso.
- 60 65

ES 2 342 814 A1

13. Un catalizador según una de las reivindicaciones 11 ó 12, **caracterizado** porque comprende

- níquel, en una proporción entre un 5% y un 7% en peso
- cobalto, en una proporción entre un 6% y un 9% en peso
- óxido de cerio, en una proporción entre un 7% y un 10% en peso.

14. Un catalizador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque comprende además renio como segundo agente promotor de la fase activa.

15. Un catalizador según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el contenido de renio es de 0,1% a 2% en peso.

16. Un catalizador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque tiene un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,74	M
43,70	F
44,58	MF
51,84	M
62,78	M

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

17. Un catalizador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque tiene un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,74	M
43,70	M
44,58	MF
51,84	D
62,78	M

ES 2 342 814 A1

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

5 d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

10 f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

15 18. Un procedimiento para preparar un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque comprende

una etapa de síntesis en la que se prepara un precursor del catalizador, siendo el precursor un hidróxido doble laminar con estructura de tipo hidrotalcita que contiene el al menos un metal de transición seleccionado del grupo VIII, los metales alcalinos o de transición y del grupo de lantánidos, así como los componentes para formar el óxido mixto de carácter básico,

una etapa de descomposición térmica en la que se forma un óxido mixto a partir de la calcinación del precursor laminar preparado en la etapa de síntesis,

25 una etapa de activación en la que se obtiene el catalizador mediante un tratamiento de reducción del óxido mixto formado en la etapa de descomposición.

30 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque comprende impregnar de renio el óxido mixto obtenido en la etapa de descomposición antes de someter el óxido mixto a la etapa de activación.

20. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 18 ó 19, **caracterizado** porque

35 la etapa de síntesis del precursor laminar incluye los pasos de preparar dos disoluciones, una que contiene los metales de interés y otra que contiene la base precipitante de los mismos, coañadir las dos soluciones para obtener un gel, envejecer el gel para cristalizar una fase hidrotalcita, lavar el gel con la fase hidrotalcita hasta pH neutro, secar el gel con la fase hidrotalcita de pH neutro,

40 la etapa de descomposición térmica comprende un proceso de calcinación en atmósfera de aire a una temperatura entre 723 K y 1273 K,

la etapa de activación comprende un tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno hasta una temperatura entre 873 K y 1173 K.

45 21. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 19 ó 20, **caracterizado** porque el renio se impregna a volumen de poro.

50 22. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 21, **caracterizado** porque el renio se impregna vía solución alcohólica.

23. El procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 22, **caracterizado** porque

55 el precursor laminar con estructura de tipo hidrotalcita comprende cationes divalentes $[M(II)]$ y cationes trivalentes $[M(III)]$ en una relación molar de $[M(III)]/(M(II)+M(III)) = 0,2-0,33$.

60 24. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque la proporción molar $[M(III)]/(M(II)+M(III))$ entre los cationes divalentes y trivalentes del precursor laminar con estructura hidrotalcita es 0,25.

65

ES 2 342 814 A1

25. El procedimiento según las reivindicaciones 18 a 24, **caracterizado** porque

el precursor laminar con estructura de tipo hidrotalcita presenta un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
11,94	MF
23,68	MF
34,96	F
39,16	M
46,41	M
60,97	F
62,23	F

el óxido mixto obtenido cuando la etapa de calcinación se realiza entre 873 y 973 K, presenta un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,72	M
43,75	MF
63,15	F

y el catalizador obtenido después de la etapa de activación cuando ésta se realiza entre 973 y 1073 K, presenta un patrón de rayos X que contiene al menos los picos (grados) e intensidades relativas (I/I_0):

2θ (grados) $\pm 0,5$	Intensidad relativa (I/I_0)
37,74	M
43,70	M
44,58	MF
51,84	D
62,78	M

donde

I_0 es la intensidad del pico más fuerte al que se ha asignado un valor de 100;

d es una intensidad relativa débil de 0 a 20%;

m es una intensidad relativa media de 20% a 40%

f es una intensidad relativa fuerte de 40% a 60%

mf es una intensidad relativa muy fuerte de 60% a 100%.

26. Uso del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en un método para la obtención de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno a partir de hidrocarburos.

ES 2 342 814 A1

27. Uso del catalizador según la reivindicación 26, **caracterizado** porque el hidrógeno o el gas rico en hidrógeno obtenido a partir de hidrocarburos es adecuado para su empleo en pilas de combustible.

5 28. Uso del catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 26 ó 27, **caracterizado** porque el método de obtención es un proceso catalítico de reformado de un portador de hidrógeno seleccionado entre el grupo de combustibles fósiles como gas natural, nafta, diésel, y aceites vegetales, que comprende hacer reaccionar el portador de hidrógeno con agua en presencia del catalizador, a una temperatura entre 673 y 1073 K para obtener una mezcla de gases que contiene hidrógeno.

10 29. Uso según la reivindicación 28, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una presión entre 0 y 5 bar.

15 30. Uso según la reivindicación 29, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una presión entre 0 y 3 bar.

31. Uso según la reivindicación 30, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a presión atmosférica.

20 32. Uso según una de las reivindicaciones 28 a 31, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar en una relación, mol de agua/mol de carbono del portador de hidrógeno entre 5:1 y 1:1.

33. Uso según la reivindicación 32, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar en una relación, mol de agua/mol de carbono del portador de hidrógeno entre 4:1 y 2:1.

25 34. Uso según una de las reivindicaciones 28 a 31, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una temperatura entre 773 y 1023 K.

30 35. Uso según la reivindicación 34, **caracterizado** porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una temperatura entre 923 y 973 K.

36. Uso según una de las reivindicaciones 28 a 31, **caracterizado** porque el agua que se hace reaccionar con el portador de hidrógeno está en forma de vapor de agua.

35 37. Uso según una de las reivindicaciones 28 a 36, **caracterizado** porque la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se alimenta a una pila de combustible de media o alta temperatura.

40 38. Uso según una de las reivindicaciones 28 a 36, **caracterizado** porque la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se somete a una etapa de purificación para convertir al menos parte del monóxido de carbono eventualmente presente en la mezcla de gases, en dióxido de carbono para obtener una mezcla de gases purificada, y porque dicha mezcla purificada de gases se alimenta a una pila de combustible.

45 39. Uso según la reivindicación 38, **caracterizado** porque la pila de combustible está seleccionada entre pilas de combustible de temperatura intermedia y de baja temperatura.

50

55

60

65

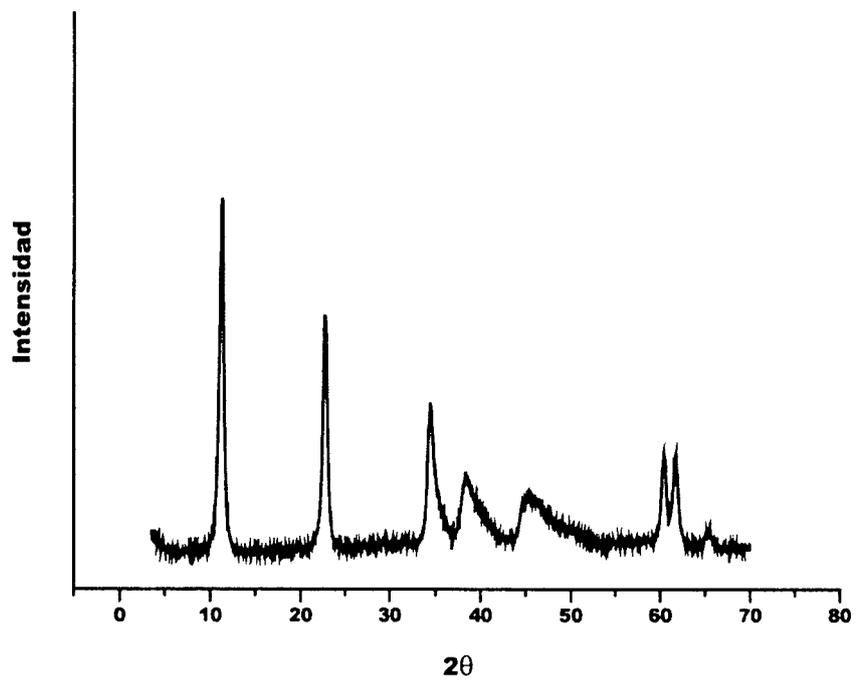


Fig. 1

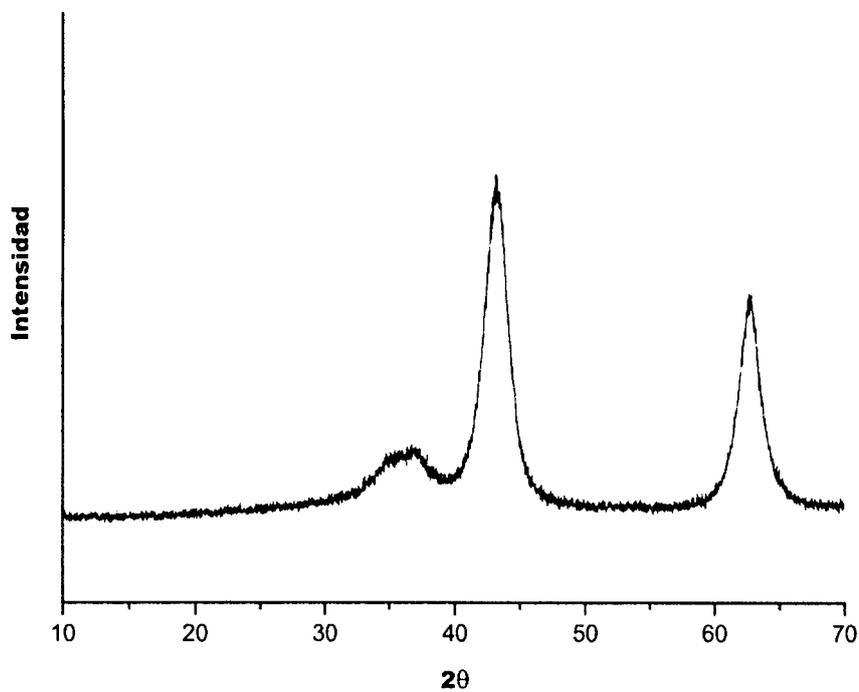


Fig. 2

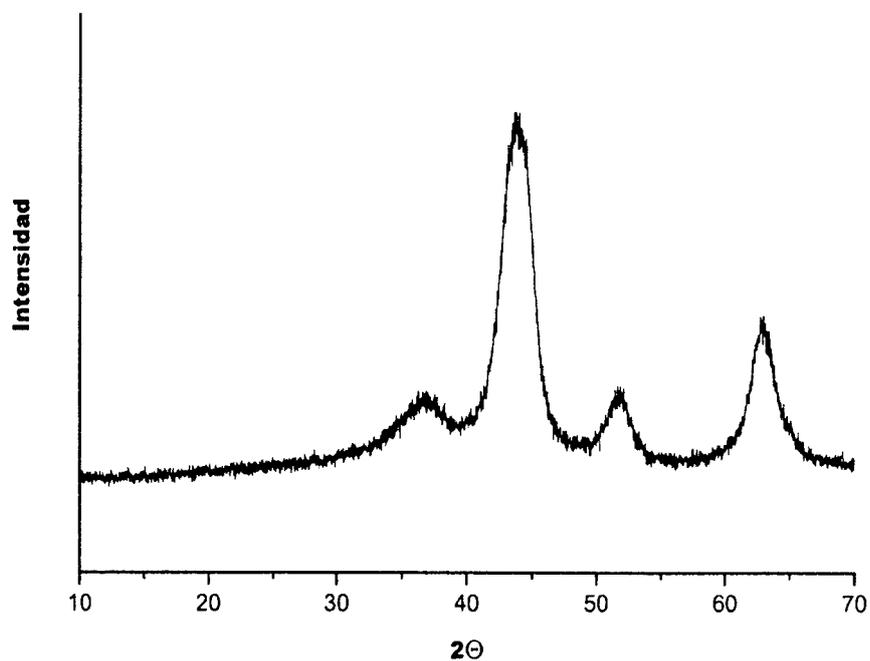


Fig. 3

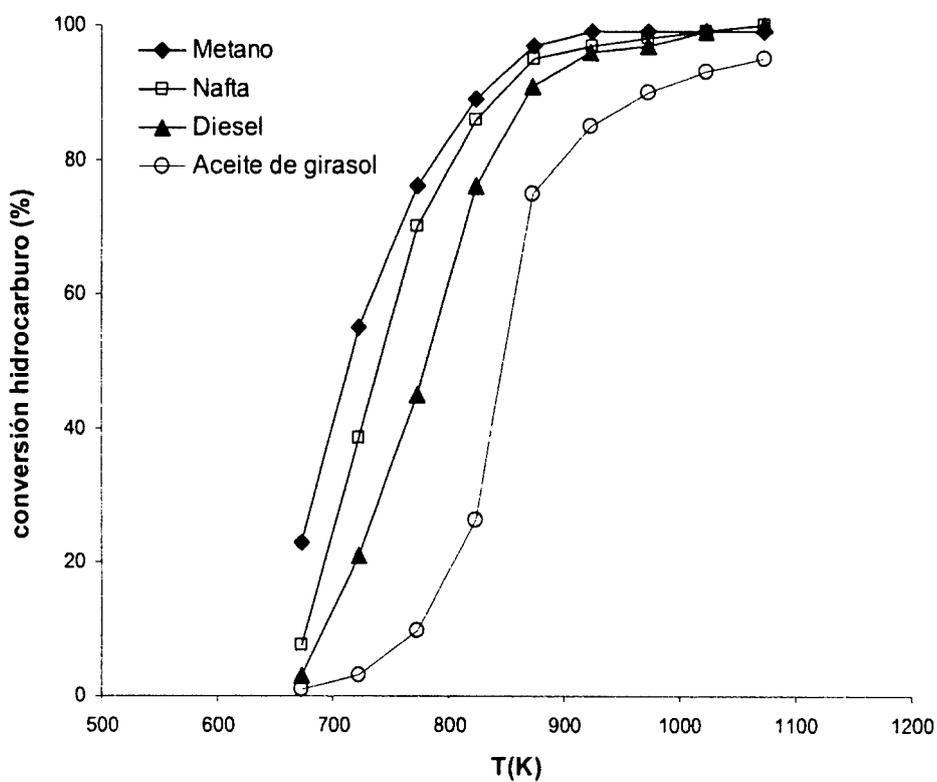


Fig. 4

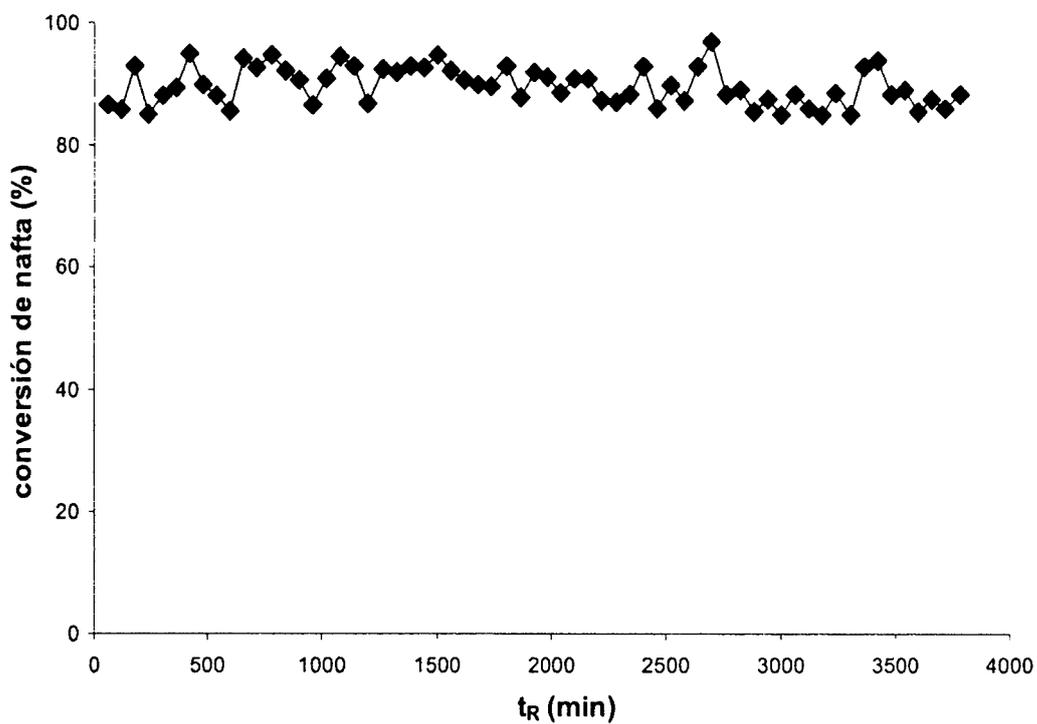


Fig. 5

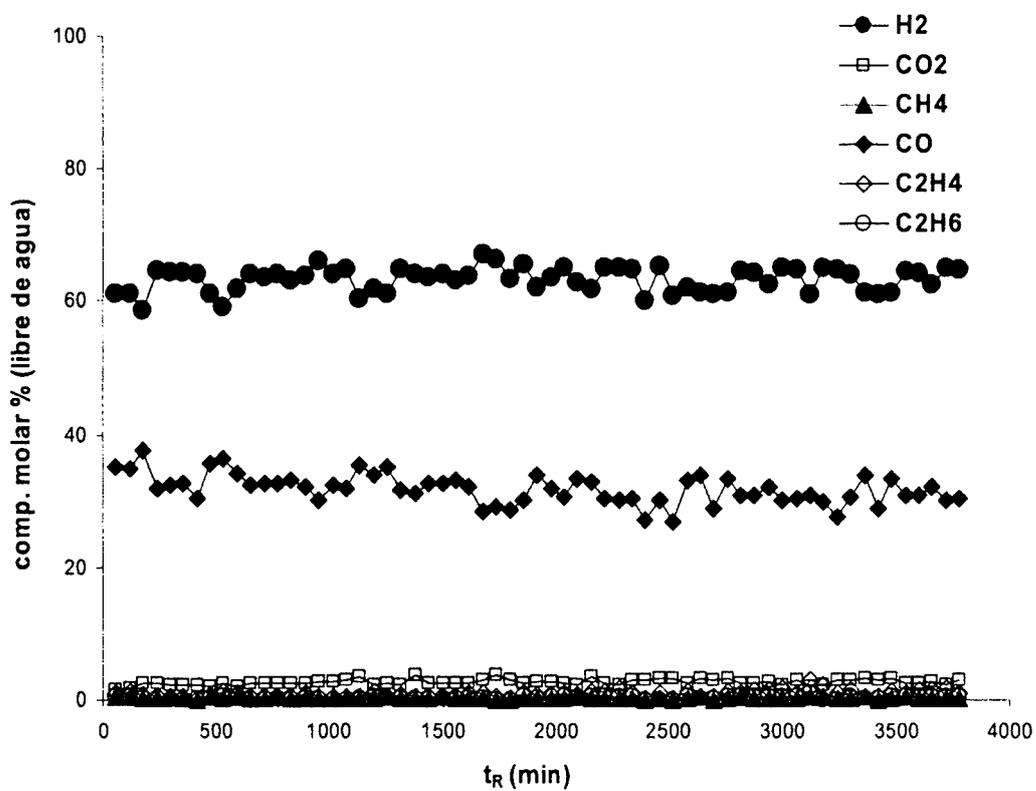


Fig. 6

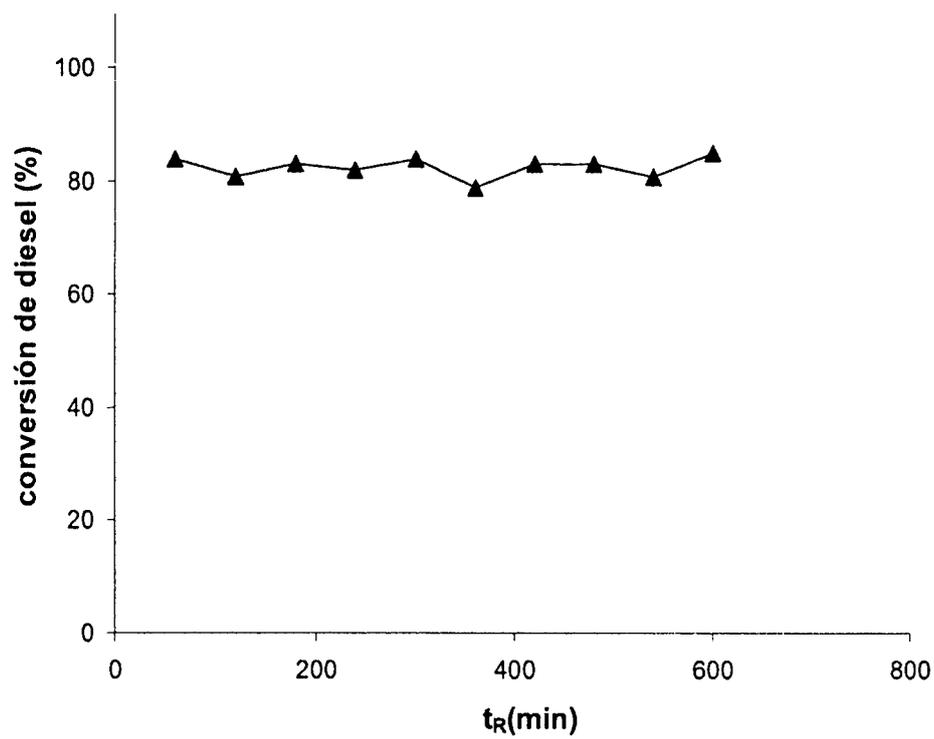


Fig. 7

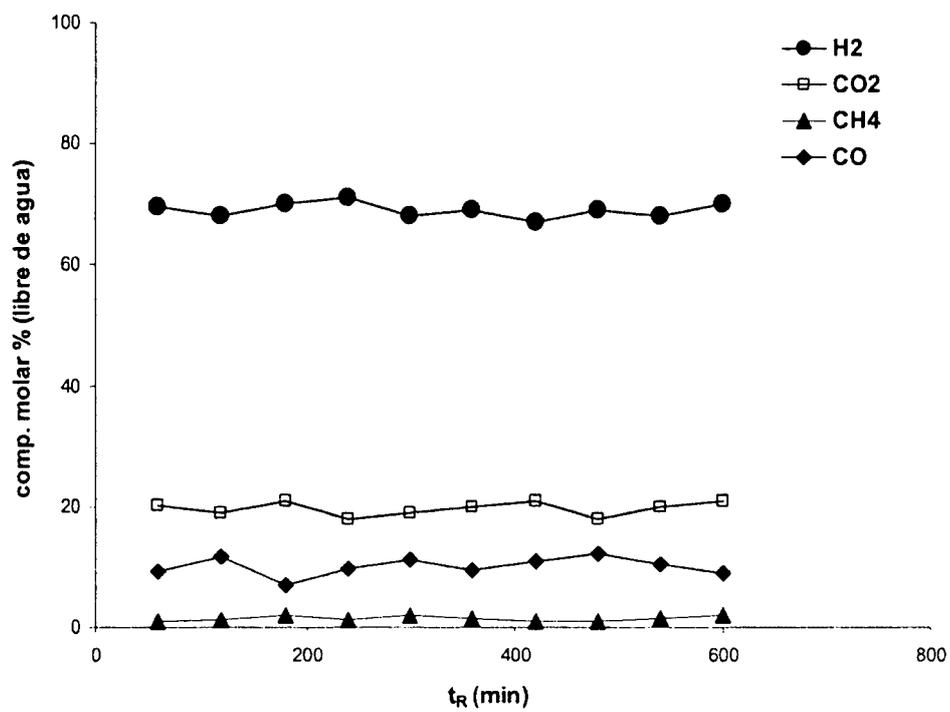


Fig. 8

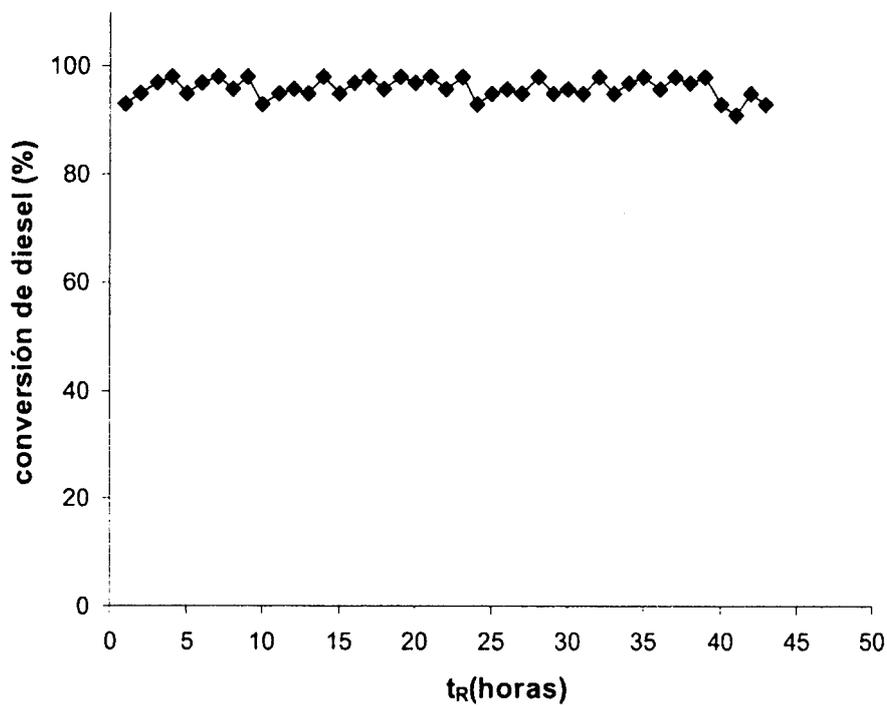


Fig. 9

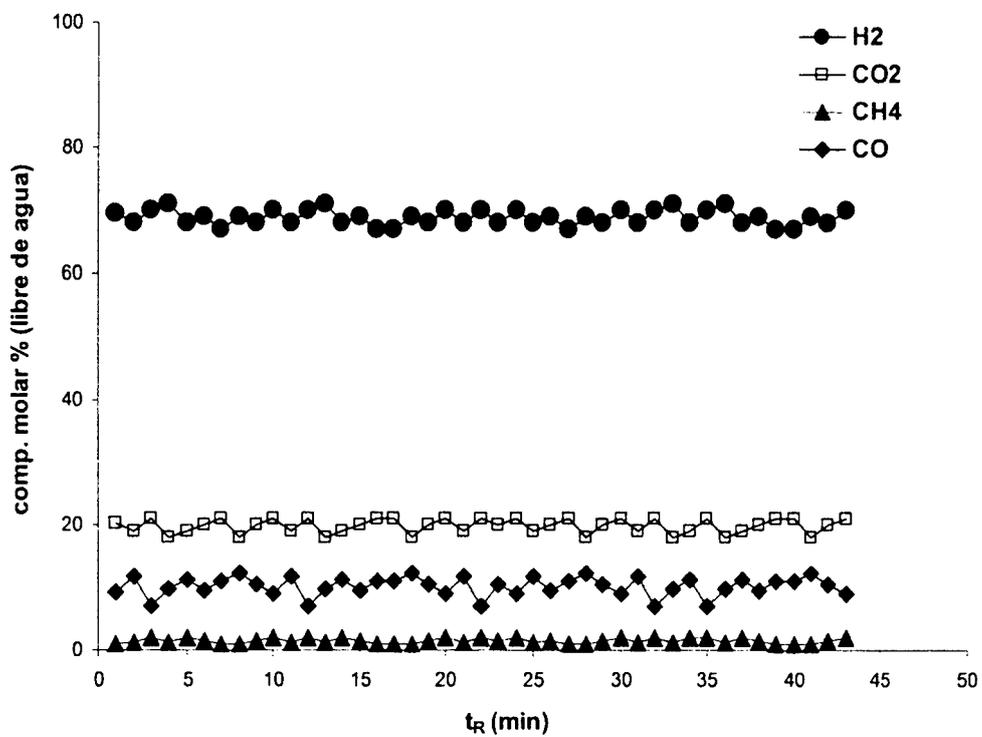


Fig. 10

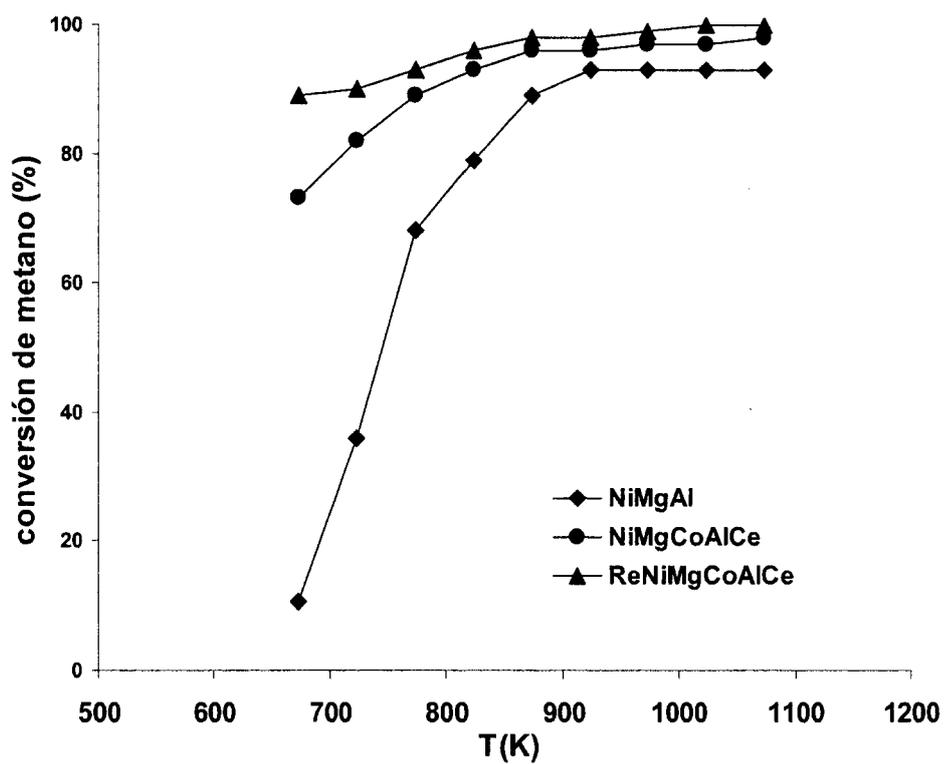


Fig. 11

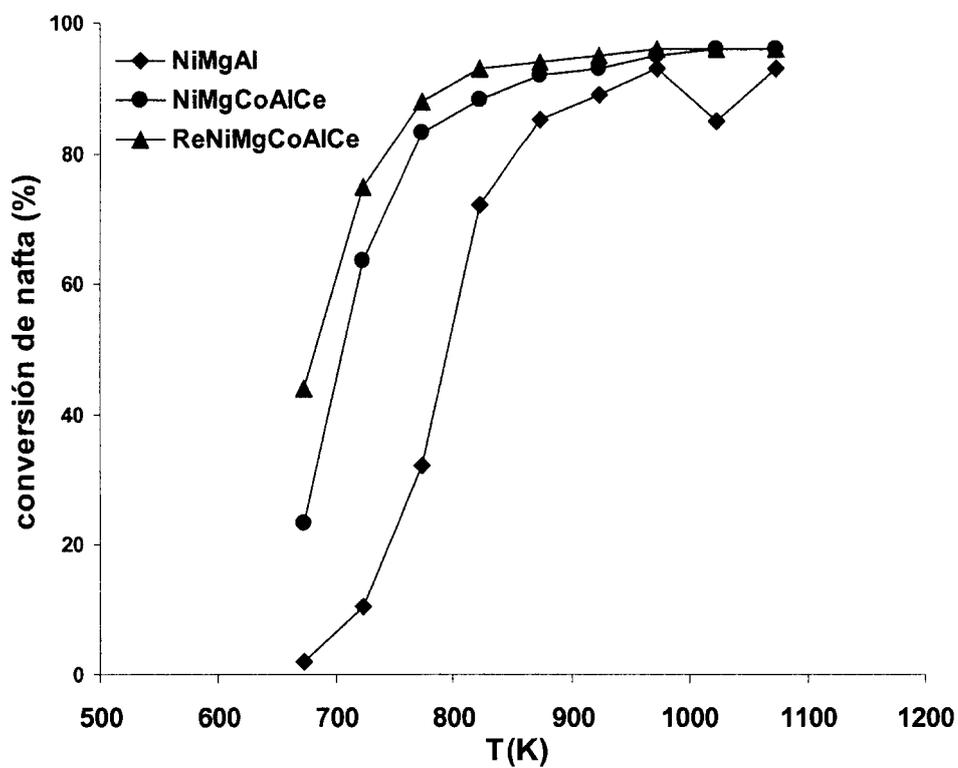


Fig. 12

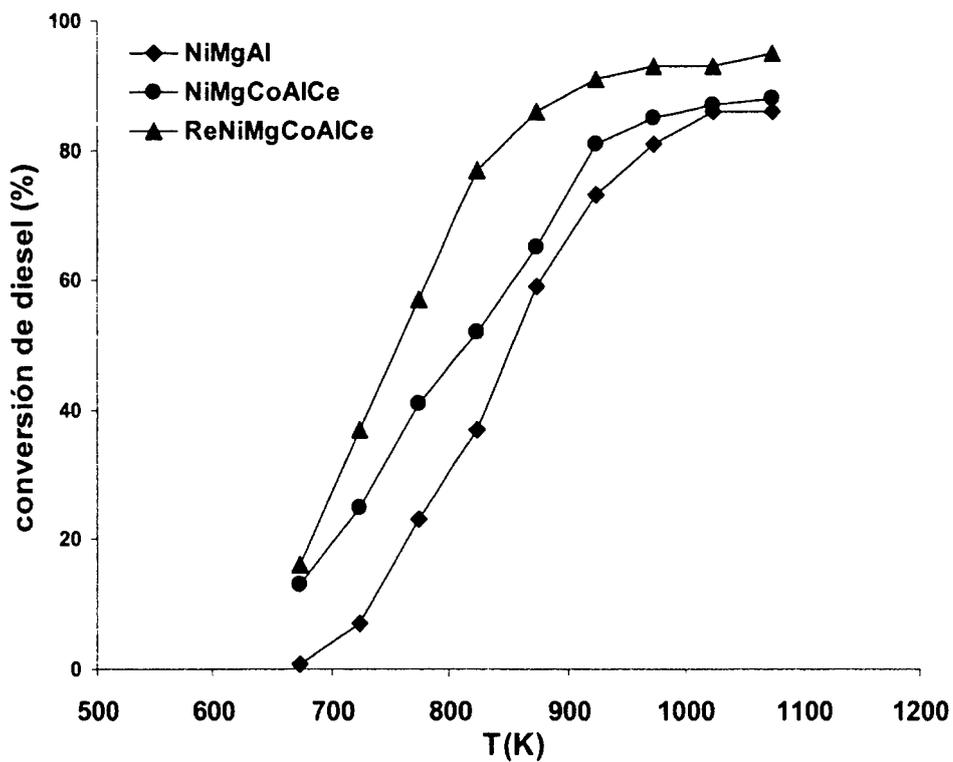


Fig. 13

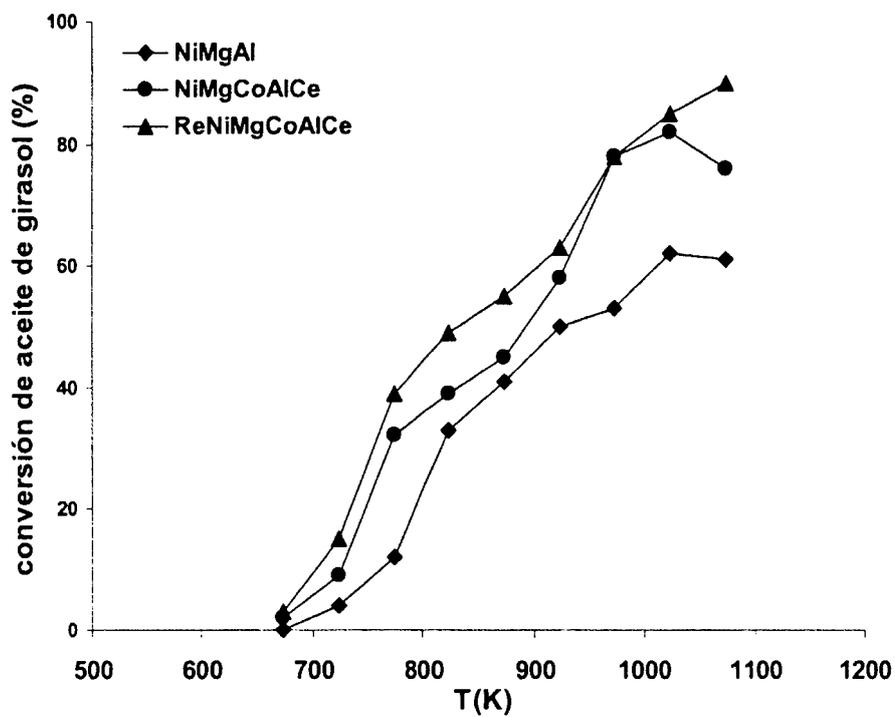


Fig. 14

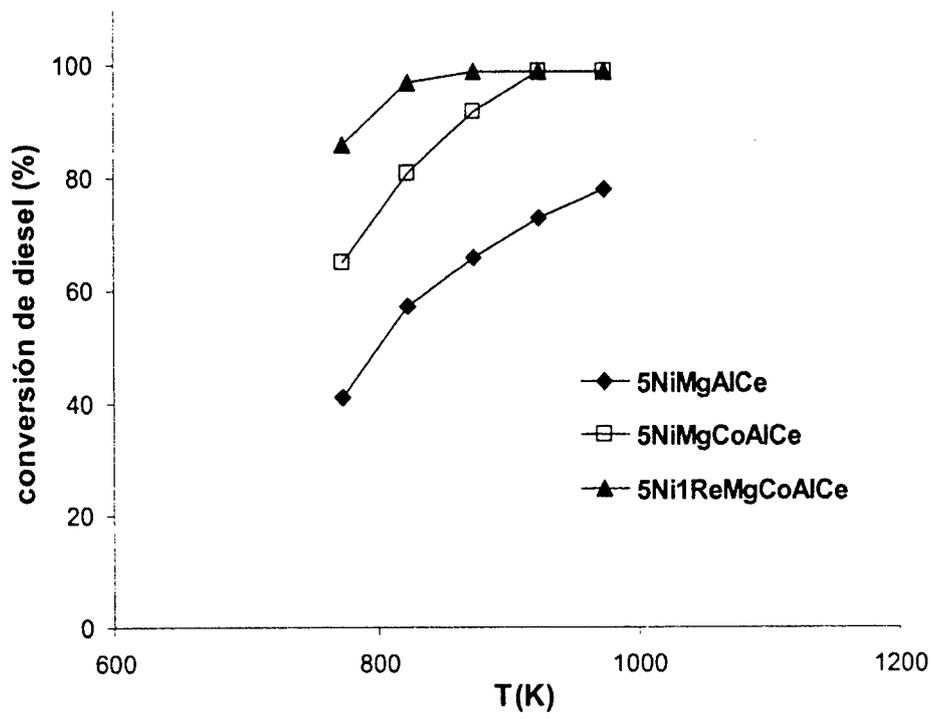


Fig. 15



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 814

② Nº de solicitud: 200900082

③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.01.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	X. YU et al., "Hydrogen production form steam refoming kerosene over Ni-La and Ni-La-K/cordierite catalysts", Fuel, 2006, vol. 85, páginas 1708-1713.	1-8,26, 28-36
X	L. GARCIA et al., "Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition", Appl. Catal. A: General, 2000, vol. 201, páginas 225-239.	1,4,5,7,9, 26,28-36
Y	K. PARK et al., "Strucutral characteristics of (NiMgAl)Ox prepared form a layered double hydroxide precursor and its application in direct internal reforming molten carbonate fuel cells", Fuel Cells, 2007, vol. 3, páginas 211-217.	1-39
Y	F. MELO et al., "Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on an hydrogen production process", Catalysis Today, 2008, vol. 133-135, páginas 374-382.	1-39
A	F. MELO et al., "Synthesis, characterization and catalytic behaviour of NiMgAl mixed oxides as catalysts for hydrogen production by naptha steam reforming", Catalysis Today, 2008, vol. 133-135, páginas 383-393.	1-39
A	A. FONSECA et al., "Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors", J. Power Source, 2005, vol. 142, páginas 154-159.	1-26, 28-36
A	WO 2007046591 A1 (SK CORPORATION) 26.04.2007, página 8, líneas 9-20; página 38, líneas 12-15.	1-39

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

14.04.2010

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 814

② Nº de solicitud: 200900082

③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.01.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008049266 A1 (BP PLC, DALIAN INST. CHEM. PHYS. CHINESE ACAD. SCI.) 02.05.2008, página 3, línea 16 - página 4, línea 3; página 5, líneas 16-20; página 6, línea 5 - página 7, línea 5.	1-26, 28-36
A	T. BOROWIECKI et al., "The influence of promoters on the cooking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons", Stud. Surf. Sci. & Catal., 1998, vol. 119, páginas 711-716.	1-26, 28-36

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

14.04.2010

Examinador

E. Dávila Muro

Página

2/6

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

C10G 35/06 (2006.01)

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

B01J, C01B, C10G

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,CAPLUS,PAJ

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.04.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	10-25,27,37-39	SÍ
	Reivindicaciones	1-9,26,28-36	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-39	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 ha sido publicada.

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	Fuel, 2006, vol. 85, páginas 1708-1713	2006
D02	Appl. Catal. A: General, 2000, vol. 201, páginas 225-239	2000
D03	Fuel Cells, 2007, vol. 3, páginas 211-217	2007
D04	Catalysis Today, 2008, vol. 133-135, páginas 374-382	2008

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

La invención se refiere a un catalizador para la obtención de hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos con vapor de agua, el cual comprende una fase activa que contiene un metal de transición del grupo VIII (Ni) y al menos un agente promotor que puede ser un metal alcalinotérreo (Mg) o de transición (Co), y un soporte que comprende un óxido mixto de carácter básico (Al_2O_3) y al menos un agente promotor del grupo de los lantánidos (Ce y Re). La invención también se refiere al método de preparación de dicho catalizador a partir de un precursor de tipo hidróxido doble laminar con estructura de hidrotalcita, así como al uso del catalizador en procesos de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos (combustibles fósiles como gas natural, nafta, diésel, y aceites vegetales) para su empleo en pilas de combustible.

El documento D01 divulga un catalizador bimetálico para la producción de hidrógeno mediante reformado de queroseno con vapor de agua en un reactor de lecho fijo a una temperatura de 773-973 K. El catalizador es de tipo Ni-La y Ni-K-La soportados sobre un silicato aluminico magnésico, cordierita (Mg,Fe) $2Al_4Si_5O_{18}$, el cual se prepara mediante impregnación del soporte con soluciones sucesivas de los óxidos de Ni, La y K, seguido de calcinación (ver páginas 1708-1709).

El documento D02 se refiere a un proceso de reformado catalítico de bio-aceites con vapor de agua para la producción de hidrógeno, en el que se utiliza un catalizador de Ni soportado sobre MgO/Al_2O_3 y con la presencia de Co y La como agentes promotores. El catalizador se prepara mediante impregnación del soporte a- Al_2O_3 con soluciones de Ni, Mg, La, Co y/o Cr y posterior calcinación (ver página 229). Se utiliza para reformado catalítico de bio-aceites obtenidos a partir de pirólisis de biomasa (ver páginas 234-235).

Las características de las reivindicaciones 1-9,26,28-36 ya son conocidas a partir de lo que divulgan los documentos D01 y D02. Por lo tanto, esas reivindicaciones no son nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.).

El documento D03 divulga un catalizador de tipo (NiMgAl)Ox que se utiliza para la producción de hidrógeno mediante reformado de metano con vapor de agua; el hidrógeno obtenido se emplea como combustible en pilas de combustible de carbonato fundido. El catalizador (NiMgAl)Ox se prepara a partir de precursores de tipo hidróxido doble laminar con estructura de hidrotalcita (ver página 212).

El problema técnico que plantea la solicitud radica en formular un catalizador de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la obtención de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno, que posteriormente se emplea en pilas de combustible. La solución propuesta en la solicitud supone utilizar un catalizador que comprende como fase activa un metal de transición sobre un soporte de óxido mixto de carácter básico, y con metales alcalinotérreos o de transición y metales del grupo de los lantánidos como agentes promotores, como queda recogido en las reivindicaciones 1 y 26. Este catalizador se prepara a partir de un hidróxido doble laminar con estructura de hidrotalcita, como se recogen en la reivindicación 18.

El documento D04 divulga la preparación de óxidos ternarios mixtos de NiMgAl mediante descomposición térmica de hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita, y su utilización en procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la producción de hidrógeno. Se sustituye en el catalizador base parte del contenido de Ni por otros metales de transición como Co, Cu, Pd, Pt, parte del contenido de Mg por Ca, Li, Mn, Zn, y del contenido de Al por metales de transición como Fe, Cr, o lantánidos como La o Ce, para estudiar su efecto como promotores sobre la actividad del catalizador.

Hoja adicional

Resultaría obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado (la producción de hidrógeno, o de un gas rico en hidrógeno, para alimentar una pila de combustible) emplear un catalizador para reformado de hidrocarburos que contenga Ni sobre un soporte de alúmina y con metales alcalinotéoros (Mg) o de transición (Co) y lantánidos (La,Ce) como agentes promotores, como el descrito en la invención, como catalizador alternativo al descrito en D04. Se considera además que un experto en la materia puede determinar de manera empírica las cantidades y proporciones adecuadas de los elementos integrantes del catalizador, y que los rangos numéricos especificados en la solicitud no difieren sustancialmente de los divulgados en los documentos D01-D04.

Por lo tanto, el objeto de la invención según la reivindicaciones 1-39 se considera que no implica actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el art. 8.1 LP 11/1986.