



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 345 805**

② Número de solicitud: 200900879

⑤ Int. Cl.:
B01J 23/887 (2006.01)
C01B 3/28 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **31.03.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.10.2010

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Suelves Laiglesia, Isabel;**
Pinilla Ibarz, José Luis;
Utrilla Marco, Rubén;
Lázaro Elorri, María Jesús;
Moliner Álvarez, Rafael y
Palacios Latasa, José María

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Catalizadores de hierro para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono mediante descomposición catalítica de metano.**

㉑ Resumen:

Catalizadores de hierro para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono mediante descomposición catalítica de metano.

Catalizador de hierro para la producción de hidrógeno y nanofilamentos (nanofibras/nanotubos) de carbono mediante descomposición catalítica de metano (DCM). El catalizador es de fórmula Fe:X, donde X representa un óxido de aluminio o de magnesio.

ES 2 345 805 A1

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de hierro para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono mediante descomposición catalítica de metano.

La presente invención se refiere a un catalizador de hierro para la producción de hidrógeno y nanofilamentos (nanofibras/nanotubos) de carbono mediante descomposición catalítica de metano (DCM). Se demuestra que dicho catalizador es de alta eficacia y resistente a la desactivación optimizando su actividad a temperaturas superiores a los 700°C.

Estado de la técnica anterior

La producción de hidrógeno mediante descomposición catalítica de metano (DCM) es una alternativa interesante al reformado de metano. Por lo general, el níquel es la fase metálica más utilizada en los catalizadores de este tipo de reacciones debido a su alta actividad por centro metálico superficial y a su estabilidad.

La reacción de descomposición de metano ha sido ampliamente estudiada desde la década de los 70, cuando R.T. Baker (cfr. R.T.K. Baker, *et al.*, *Carbon*. 13 (1), 17-22, 1975) y S.D. Robertson (cfr. S.D. Robertson, *Carbon*. 8 (3), 365-368, 1970) estudiaron la formación de carbono en las superficies de diferentes metales de transición utilizados como catalizadores. Desde entonces distintos grupos de investigación han trabajado en diferentes aspectos de la reacción, principalmente enfocando el trabajo hacia la producción de carbono filamentosos de alta calidad y, más recientemente, a la producción de hidrógeno libre de CO₂. El grupo de investigación de Kiyoshi Otsuka, del Instituto de Tecnología de Tokio ha trabajado en este tema desde 2001, estudiando en profundidad la descomposición de metano sobre catalizadores de Ni (40% en peso)/SiO₂ (cfr. K. Otsuka, *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 210 (1-2), 371-379, 2001), obteniendo grandes cantidades de carbono depositado (491 gC/gNi) antes de la desactivación del catalizador. El grupo de Yongdan Li de la Universidad de Tianjin en China ha estudiado también el comportamiento de catalizadores de níquel pero soportados sobre alúmina (cfr. J. Chen, *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 269 (1-2), 179-186, 2004). En este caso, han obtenido cantidades de nanofibras de carbono de 380 y 280 g C/g cat a 600 y 700°C, respectivamente. Mediante el dopaje con Cu la actividad catalítica se incrementa en los catalizadores basados en Ni. En el Boreskov Institute of Catalysis en Russia, el grupo de M.A. Ermakova ha enfocado el trabajo al estudio de catalizadores con altas cargas de níquel (cfr. M.A. Ermakova, *et al.*, *J. Catal.*, 187 (1), 77-84, 1999) y la influencia del promotor textural utilizado. Han encontrado que el SiO₂ era el promotor textural óptimo en los catalizadores de níquel. El grupo de L.A. Avdeeva del mismo centro ha trabajado en la utilización de nanofibras de carbono como soporte de catalizadores de níquel en descomposición de metano a bajas temperaturas (cfr. T.V. Reshetenko, *et al.*, *Catal. Today*. 102-103, 115-120, 2005).

La descomposición catalítica de metano para la producción simultánea de hidrógeno y nanofilamentos de carbono ha sido estudiada utilizando catalizadores de níquel en un reactor de lecho fijo. Para ello, se utilizó un catalizador comercial de Ni (contenido de Ni del 65% en peso) para estudiar la influencia de las condiciones de operación en el contenido en hidrógeno en el gas de salida, la desactivación progresiva del catalizador y las propiedades del carbono depositado (cfr. I. Suelves, *Int. J. Hyd. Energy*. 30, 1555-1567, 2005). Se demostró que el tiempo necesario para la desactivación del catalizador depende en gran medida de las condiciones de operación utilizadas, además análisis mediante SEM y TEM demostraron que el carbono desactivado aparece en dos formas: como largos filamentos de unos pocos nanómetros de diámetro que emergen de las partículas de níquel o como recubrimientos uniformes. La caracterización mediante XRD, FT-Raman y XPS mostró que, en todos los casos, el carbono depositado tiene una estructura altamente ordenada. La formación de carbono filamentosos, lo que es deseable, se ve favorecida por bajas conversiones de metano. Por el contrario, las condiciones de operación que favorecen elevadas conversiones de metano conllevan la formación de recubrimientos uniformes no deseados que encapsulan las partículas de Ni, reduciendo la vida del catalizador. Concretamente, se ha observado que estos catalizadores se desactivan rápidamente cuando se trabaja a temperaturas superiores a 750°C. Es decir, el principal inconveniente que presentan los catalizadores metálicos basados en Ni, es que la temperatura de operación a la que se puede llevar a cabo la reacción está limitada a temperaturas cercanas a 700°C, puesto que a mayores temperaturas se produce la desactivación del catalizador. Esto implica que la concentración máxima de H₂ que se puede obtener viene determinada por el equilibrio termodinámico a dicha temperatura.

Se han descrito otros catalizadores de Ni y Ni-Cu utilizando distintos métodos para evaluar la influencia de la cantidad de níquel, el papel del cobre como dopante y el método de preparación del catalizador en la conversión de metano y las propiedades del carbono producido (cfr. I. Suelves, *et al.*, *Int. J. Hyd. Energy*. 30, 1555-1567, 2007; Y. Echegoyen, *et al.*, *J. Power Sources*. 169, 150-157, 2007). Los catalizadores preparados mostraban un comportamiento similar al comercial, incluso mejor cuando se introducía una pequeña concentración de cobre en su composición. Entre los distintos métodos de preparación de estos catalizadores descritos en la bibliografía, los más usados son co-precipitación e impregnación. Estos métodos incluyen pasos de lavado y filtrado, con el consecuente consumo de tiempo y energía y conllevan el uso de enormes cantidades de agua, que pueden ser inconvenientes importantes para su preparación a escala industrial. Otro método de preparación más sencillo es el basado en la fusión de los nitratos de los metales. Los experimentos realizados con los catalizadores preparados por distintos métodos mostraron que el método de preparación usado no tiene una influencia determinante en la conversión de metano, obteniéndose resultados similares para todos.

Algunos autores han estudiado el comportamiento de catalizadores basados en hierro (cfr. S. Takenaka, *et al.*, *J. Catal.*, 222 (2), 520-531, 2004; J. Chen, *et al.*, *Studies in Surf. Sci. and Catal* 147, 73-78, 2004; M.A. Ermakova, *et al.*, *J. Catal.*, 201 (1), 183-197, 2001) soportados sobre alúmina como catalizadores. En el Boreskov Institute of Catalysis en Rusia, el grupo de M.A. Ermakova ha enfocado el trabajo al estudio de catalizadores con altas cargas de hierro, estudiando la influencia del promotor textural utilizado y al estudio de mezclas de hierro y otros metales.

Tal y como se ha comentado, el principal problema asociado a la utilización de catalizadores de níquel para la producción de hidrógeno mediante DCM es que a temperaturas por encima de 700°C dichos catalizadores se desactivan debido a la formación de recubrimientos uniformes que encapsulan a la partícula de níquel, lo que reduce la conversión máxima de metano que puede obtenerse. Los catalizadores basados en hierro operan en un rango mayor de temperaturas aunque presentan una menor eficacia y además, los materiales carbonosos que generan tienen características diferentes a los obtenidos con catalizadores de níquel.

No obstante, la DCM requiere todavía de un importante desarrollo científico y tecnológico que proporcione un mayor conocimiento de los mecanismos de la reacción involucrada que permita optimizar los parámetros de operación para obtener elevadas producciones de hidrógeno y materiales de carbono con las mejores propiedades.

Explicación de la invención

Por tanto, el objetivo fundamental de esta invención es desarrollar catalizadores metálicos para la Descomposición Catalítica de Metano (DMC), de alta eficacia y resistentes a la desactivación optimizando su actividad a temperaturas elevadas. Para ello se preparan, mediante el método de fusión de los nitratos de los metales catalizadores basados en Fe, diferentes composiciones que se ensayan en un rango de temperaturas a partir de los 700°C.

La producción de hidrógeno mediante DCM es una alternativa interesante al reformado de metano, especialmente en instalaciones descentralizadas de tamaño pequeño o mediano y ubicadas cercanas a los centros de distribución, donde la captura y el almacenamiento de CO₂ no serían rentables económicamente. Este proceso produce en un único paso una mezcla de hidrógeno y metano, mientras que el carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial. De hecho, la DCM utilizando catalizadores metálicos está recibiendo atención creciente por parte de la comunidad científica internacional, debido a la posibilidad de obtener simultáneamente hidrógeno y nanofilamentos de carbono (NFC). Dichos nanofilamentos tienen una estructura cristalina turboestrática con mayor o menor grado de ordenamiento, dependiendo de las condiciones (temperatura, velocidad espacial, tipo de reactor, ...) en las que se lleve a cabo el proceso. Este ordenamiento le otorga unas propiedades muy interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica de los materiales es un factor determinante. Además, la DCM presenta la ventaja, frente a otros procesos descritos para producir materiales de carbono con alto ordenamiento, de ser fácilmente escalable a nivel industrial, lo que es esencial para su transferencia tecnológica.

Uno de los aspectos que pretende abarcar la presente invención es profundizar en el desarrollo de un catalizador, o catalizadores, que presente una alta eficacia y una adecuada resistencia a la desactivación.

Por todo ello, un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de un catalizador metálico (de hierro) de fórmula Fe:X o Fe:X:Y en el proceso de obtención de hidrógeno mediante la Descomposición Catalítica de Metano (DMC) y donde X representa un óxido de aluminio o magnesio de fórmulas Al₂O₃ (alúmina) o MgO respectivamente e Y Molibdeno (Mo).

Estos catalizadores son de alta eficacia y resistentes a la desactivación optimizando su actividad a temperaturas elevadas (por encima de los 700°C). A partir de ahora catalizador o catalizadores de la invención.

En una realización preferida el catalizador es de fórmula Fe:X, más concretamente Fe:Al₂O₃ en distintas proporciones molares de Fe y óxido, siendo preferida la relación seleccionada entre 70:30 y 30:70 de Fe:Al₂O₃, más preferida entre 60:40 y 40:60 y aún más preferido aquel catalizador cuyo relación Fe:Al₂O₃ es de aproximadamente 50:50. En estas proporciones preferidas, se demostró no solo una mayor capacidad para acumular carbono sino además una mayor velocidad de reacción de deposición.

En otra realización preferida el catalizador es Fe:MgO en distintas proporciones molares de metal y óxido siendo preferida la relación seleccionada entre 90:10 y 50:50 de Fe:MgO y más preferida entre 70:30 y 50:50 y aún más preferido aquel catalizador cuyo relación Fe:MgO es de aproximadamente 70:30. De hecho, y como se demuestra en los ejemplos, al aumentar el contenido en Fe hasta esa proporción preferida, aumenta la cantidad de carbono que los catalizadores son capaces de acumular antes de la desactivación.

En otra realización preferida el catalizador presenta otro metal seleccionado Molibdeno (Mo), y se representa por la fórmula Fe:X:Y. X e Y han sido descritos anteriormente.

En una realización aún más preferida X es MgO y el segundo metal es Mo, es decir un catalizador de fórmula Fe:MgO:Mo, en el que hierro, óxido de magnesio y molibdeno se encuentran en distintas proporciones. Siendo preferida la relación en la que el segundo metal se encuentra en una proporción molar de entre 2,5 y 10%, por ejemplo pero sin limitarse 5% o 7,5%. Una relación posible puede ser la que se selecciona de entre 50:48:2 y 50:40:10 y es preferido aquel catalizador cuyo relación Fe:MgO:Mo es de entre 50:45:5 y 50:42:8.

ES 2 345 805 A1

El uso de los catalizadores de la invención en el proceso de obtención de hidrógeno mediante DCM permite además capturar el carbono en forma de nanofilamentos (NFC). Dichos nanofilamentos tienen una estructura cristalina turboestrática con mayor o menor grado de ordenamiento. Es muy importante destacar que este ordenamiento dependerá en gran medida de las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso DCM.

5

Por ello, otro aspecto de la presente invención está dirigido al proceso por el que se obtiene simultáneamente hidrógeno y materiales carbonosos avanzados (nanofibras/nanotubos) mediante descomposición catalítica de metano, utilizando el catalizador o catalizadores de la invención. En el texto, proceso de la invención.

10

En una realización preferida, el proceso de la invención se lleva a cabo a temperaturas superiores a 700°C, más preferiblemente a temperaturas en el rango de entre 700 y 1000°C y concretamente a unas temperaturas de aproximadamente 700, 800 y 900°C.

15

Tal y como se demuestra en los ejemplos y se observa en la Fig.3 para el caso de un catalizador Fe:MgO a 700, 800 y 900°C, al aumentar la temperatura se incrementa el rendimiento a carbono de la DCM en el rango de temperaturas ensayado. Resultados que corroboran la eficacia y la adecuada resistencia a la desactivación de los catalizadores de la invención a temperaturas superiores a los 700°C, lo que permite, entre otras cosas aumentar la conversión de metano en la reacción.

20

Por otro lado, con los catalizadores de la invención se consigue no sólo aumentar el rendimiento a carbono sino también la velocidad de reacción.

25

Otro aspecto de la presente invención se refiere a los nanofilamentos (nanofibras/nanotubos) obtenidas según el proceso de la invención.

La observación mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del carbono depositado sobre los catalizadores de la invención muestra que el carbono se deposita en forma de nanofilamentos.

30

Por “nanofilamento de carbono”, se entiende en la presente invención, aquellas estructuras de grafito con orientaciones de los planos de grafeno, formando diferentes ángulos con el eje de la fibra y cuyos diámetros son de entre 10 y 100 nm y cuyo orden estructural y carácter granítico aumenta al aumentar la Tª de reacción.

35

Estos materiales poseen propiedades únicas como: resistencia a ácidos y bases fuertes, conductividad eléctrica, alta área BET y gran resistencia mecánica. Estas propiedades se ven reflejadas en una amplia variedad de aplicaciones tales como: soportes catalíticos, adsorbentes selectivos, materiales para el almacenamiento de hidrógeno, materiales compuestos, dispositivos nano-electrónicos y nano-mecánicos.

40

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

45

Breve descripción de las figuras

Fig. 1.- Muestra la cantidad de carbono depositado por gramo de catalizador y gramo de Fe para un catalizador Fe (Al₂O₃) en función del contenido en Fe. Tª:800°C.

50

Fig. 2.- Muestra la cantidad de carbono depositado por gramo de catalizador y gramo de Fe para un catalizador Fe (MgO) en función del contenido en Fe. Tª:800°C.

Fig. 3.- Muestra la cantidad de carbono depositado por gramo de catalizador para un catalizador Fe:MgO en función de la temperatura. Contenido en Fe:70% mol.

55

Fig. 4.- Muestra la imagen SEM del carbono depositado tras la DCM a 800°C. Catalizador Fe:X:Y (50: 42.5:7.5).

Fig. 5.- Muestra la cantidad de carbono depositado por gramo de catalizador y gramo de Fe para un catalizador Fe:X:Mo en función del contenido en Mo. T: 800°C. Contenido en Fe: 50% mol. Fig. 5a.- Catalizador Fe:Mg:Mo. Fig. 5b.-Catalizador Fe:Al:Mo.

60

Fig. 6.- Muestra la concentración de H₂ (% vol) tras la DCM utilizando un catalizador Fe:Mo:Mg (50:7.5:42.5).

Exposición detallada de modos de realización

65

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la eficacia y la adecuada resistencia a la desactivación de los catalizadores de la invención.

ES 2 345 805 A1

Los catalizadores a utilizar en el proceso se prepararon mediante el método de fusión de las sales de los metales. La investigación utilizando catalizadores metálicos llevada a cabo anteriormente, ha mostrado dicho método como el más adecuado con vistas a una posible aplicación industrial ya que en él se evitan los pasos de filtrado, lavado y secado presentes en los métodos convencionales lo que permitirá una importante reducción de costos en la preparación. Los nitratos de los metales de interés se mezclan y posteriormente se funden a temperaturas entre 300-500°C (preferiblemente 350°C) durante 0.5-2 h (preferiblemente 1 h) y posteriormente se calcinan entre 400 y 700°C (preferiblemente a 450°C). Finalmente se reducen a 550°C con hidrógeno. Se prepararon catalizadores Fe(Al₂O₃) y Fe-MgO y posteriormente también catalizadores bimetálicos Fe-Mo, utilizando de nuevo magnesia o alúmina como promotores texturales. Se ha estudiado la influencia del contenido en Fe y del promotor textural en la eficiencia de los catalizadores. Además se han preparado catalizadores bimetálicos, con el objetivo de mejorar la eficacia de los catalizadores así como su velocidad de reacción.

El dispositivo experimental utilizado para ensayar la actividad de los catalizadores preparados ha sido un analizador termo-gravimétrico Cahn TG 151 que permite trabajar a temperaturas de hasta 1000°C a presión atmosférica. Este dispositivo experimental permite la monitorización en continuo de las variaciones de peso y la temperatura de las muestras a medida que el metano se descompone y el carbono se deposita progresivamente sobre los catalizadores. Las condiciones de operación fueron: peso de: 10 mg; caudal de metano: 1 IN/h. Temperaturas de reacción: 700, 800 y 900°C.

Además los catalizadores se ensayaron en un reactor de lecho fijo formado por un reactor tubular de cuarzo (18 mm de diámetro y 75 cm de longitud) calentado por un horno eléctrico que permitió generar una cantidad suficiente de muestra carbonosa para posteriores estudios de caracterización y recoger los gases de salida del reactor para su posterior análisis mediante cromatografía de gases. Las condiciones de operación fueron: peso de catalizador: 0.6 g; T: 600-900°C, velocidad espacial: 1, caudal de metano: 10 ml/min.

Ejemplo 1

Catalizadores Fe(Al₂O₃)

Se han preparado catalizadores de Fe (Al₂O₃) variando el porcentaje de Fe entre 10% mol y un 90% mol. Estos catalizadores se probaron a 800°C en termobalanza alimentando metano sin diluir, comprobándose su actividad para la descomposición de metano a esta temperatura. De los resultados obtenidos se observa (Figura 1) que tanto la cantidad de carbono acumulado como la velocidad inicial de reacción dependen de la relación Fe:Al, observándose un óptimo para una relación Fe:Al de 50:50, que corresponde con una capacidad de acumular carbono de 7.5 gFe/g C antes de la desactivación.

Ejemplo 2

Catalizadores Fe (MgO)

Se han preparado catalizadores de Fe (MgO) variando el porcentaje de Fe entre 10% mol y un 90% mol al igual que con los catalizadores que utilizan alúmina como promotor textural. Estos catalizadores se probaron a 800°C comprobándose que también eran activos para la descomposición de metano a esta temperatura.

La Fig. 2 muestra la cantidad de carbono depositada por gramo de Fe para los experimentos llevados a cabo en termobalanza. En ella se puede observar como al aumentar el contenido en Fe aumenta la cantidad de carbono que los catalizadores son capaces de acumular antes de la desactivación, alcanzándose un valor máximo para composiciones de Fe:MgO de alrededor de 70:30, a diferencia de lo que ocurría con los catalizadores soportados en alúmina. En este caso se han obtenido deposiciones de 3.5 gC/g Fe. Mayores contenidos en Fe no modifican el rendimiento final a carbono por lo que esta composición se seleccionó para posteriores experimentos.

Se ha observado además que los catalizadores preparados con alúmina como promotor textural presentan no sólo una mayor capacidad para acumular carbono sino además una mayor velocidad de reacción de deposición.

Ejemplo 3

Efecto de la temperatura de reacción

En la Fig 3 se muestran los resultados obtenidos para un catalizador de Fe:Mg (70:30) que se ha ensayado a 700, 800 y 900°C. Se puede observar que en el caso de este catalizador, al contrario de lo que ocurre con los catalizadores que utilizan Ni como fase activa, al aumentar la temperatura se incrementa el rendimiento a carbono de la Descomposición de metano en el rango de temperaturas ensayado.

Ejemplo 4

Catalizadores bimetalicos. Efecto de la adición de Mo

5 La preparación de catalizadores bimetalicos se ha llevado a cabo con el objetivo de mejorar no solo el rendimiento a carbono sino también la velocidad de reacción para aproximarla en la medida de lo posible a la que se obtiene con catalizadores basados en Ni. Inicialmente se ha trabajado con Mo.

10 Se prepararon catalizadores Fe:X:Y con una composición molar 50:45:5, siendo X: Al₂O₃ o MgO e Y: Mo. Sin embargo la adición de Mo mejoró ostensiblemente la capacidad de acumulación de carbono y la velocidad de reacción en el caso de los catalizadores que utilizan MgO como promotor textural. La observación mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del carbono depositado sobre estos catalizadores muestra que en el caso de los catalizadores basados en Fe o en Fe-Mo el carbono se deposita en forma de nanofilamentos (Fig. 4).

15 Posteriormente se modificó el contenido en Mo preparándose nuevos catalizadores con contenidos del segundo metal entre 2.5 y 10%. Los resultados obtenidos en este caso para ambos promotores texturales se muestran en la Fig. 5, donde se puede ver el efecto casi inapreciable de la adición de Mo para los catalizadores con alúmina y el incremento considerable de la capacidad de acumular carbono para el caso de los catalizadores que utilizan magnesia como promotor textural. En este caso para un contenido en Mo de un 7.5% se alcanzan deposiciones de carbono por
20 gramo de hierro próximas a 11 g.

Ejemplo 5

25 *Ensayos en lecho fijo*

En la Fig. 6 se muestra un ejemplo de la producción de hidrógeno obtenida a 800 y 900°C, en un reactor de lecho fijo que permite la monitorización de la corriente de gases a la salida del reactor y por tanto conocer la composición exacta de dichos gases.

30 Se observa una producción de hidrógeno próxima al 90%, especialmente a 900°C, sin observarse desactivación a lo largo de los experimentos. Este comportamiento es muy diferente al observado con catalizadores de Ni cuyo principal problema es que a temperaturas por encima de 700°C dichos catalizadores se desactivan debido a la formación de recubrimientos uniformes que encapsulan a la partícula de níquel, lo que reduce la conversión máxima de metano que
35 puede obtenerse.

40

45

50

55

60

65

ES 2 345 805 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador metálico de fórmula Fe:X para su uso en un proceso de Descomposición Catalítica de Metano (DCM), donde X representa un óxido de aluminio o de magnesio.
2. Catalizador según la reivindicación 1, donde X es Al_2O_3 .
3. Catalizador según la reivindicación 2, donde la relación Fe: Al_2O_3 es de entre 70:30 y 30:70.
- 10 4. Catalizador según la reivindicación 3, donde la relación Fe: Al_2O_3 es de entre 60:40 y 40:60.
5. Catalizador según la reivindicación 4, donde la relación Fe: Al_2O_3 es de 50:50.
- 15 6. Catalizador según la reivindicación 1, donde X es MgO.
7. Catalizador según la reivindicación 6, donde la relación Fe:MgO es de entre 90:10 y 50:50.
8. Catalizador según la reivindicación 6, donde la relación Fe:MgO es de entre 70:30 y 50:50.
- 20 9. Catalizador según la reivindicación 7, donde la relación Fe:MgO es de 70:30.
10. Catalizador metálico según la reivindicación 1 que además contiene otro metal y presenta la fórmula Fe:X:Y, donde X se define en la reivindicación 1 e Y es molibdeno.
- 25 11. Catalizador metálico según la reivindicación 10, donde X es MgO e Y es Mo.
12. Catalizador según la reivindicación 11, donde la relación Fe:MgO:Mo es de entre 50:48:2 y 50:40:10.
- 30 13. Catalizador según la reivindicación 12, donde la relación Fe:MgO:Mo es de entre 50:45:5 y 50:42:8.
14. Uso del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para la descomposición catalítica de metano.
- 35 15. Uso del catalizador según la reivindicación 14, para la obtención de hidrógeno y/o nanofilamentos de carbono.
16. Procedimiento de obtención de hidrógeno por descomposición catalítica de metano **caracterizado** por utilizar el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 40 17. Procedimiento según la reivindicación anterior, en la que la temperatura de reacción está por encima de los 700°C.
18. Procedimiento según la reivindicación anterior, en la que la temperatura de reacción está entre 700°C y 900°C.
- 45 19. Nanofilamentos de carbono obtenibles en el procedimiento de obtención de hidrógeno por DMC según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18.
- 50
- 55
- 60
- 65

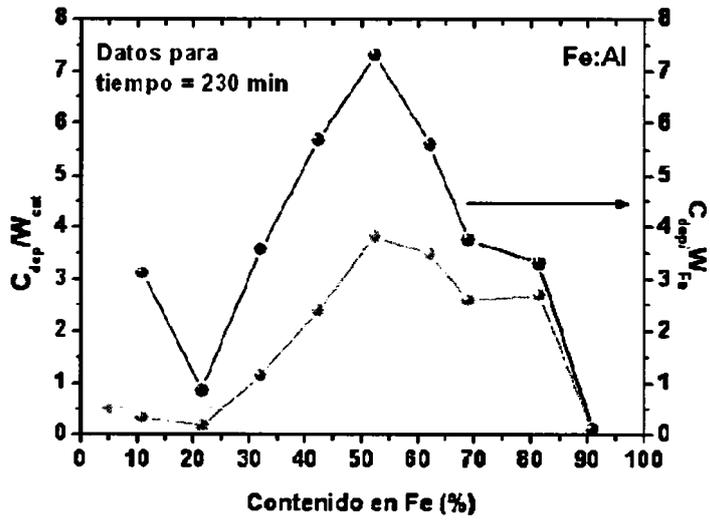


FIG. 1

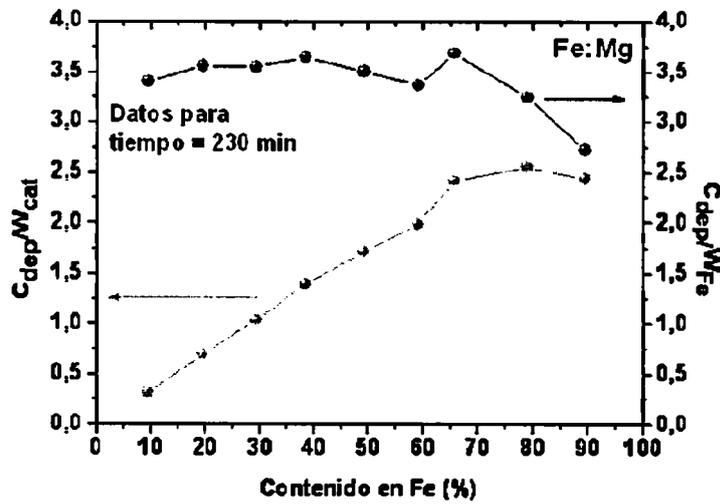


FIG. 2

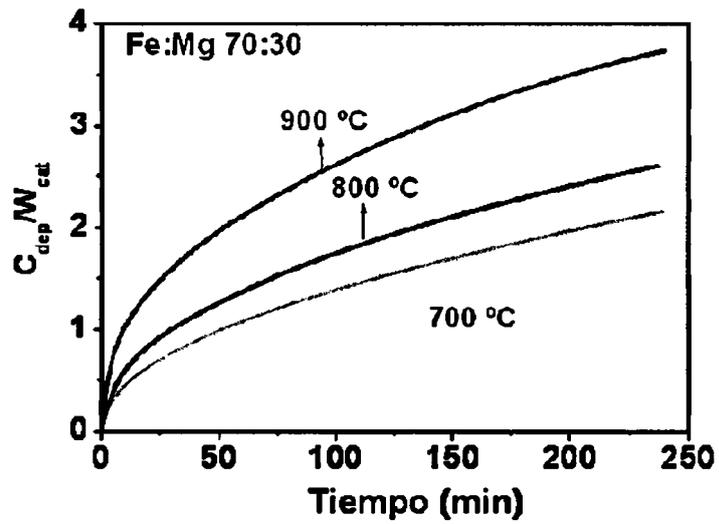


FIG. 3



FIG. 4

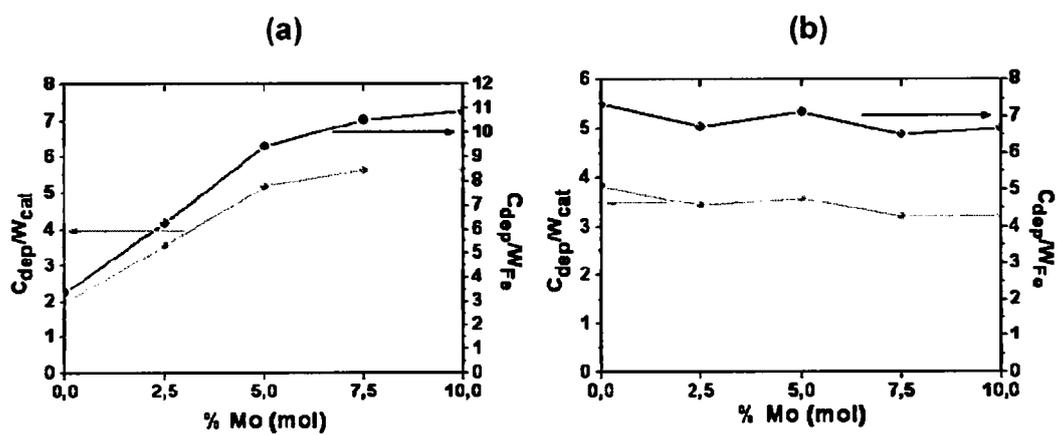


FIG. 5

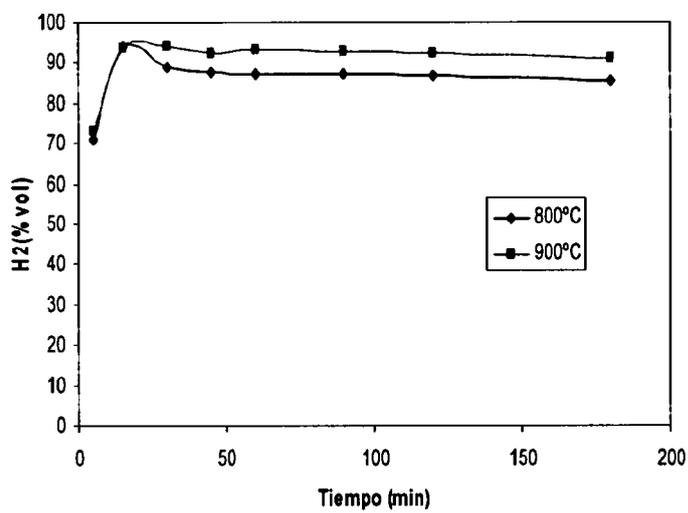


FIG. 6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 345 805

② N° de solicitud: 200900879

③ Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2009

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 | RESHETENKO, T.V. "Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al ₂ O ₃ , Fe-Co-Al ₂ O ₃ , Fe-Ni-Al ₂ O ₃) for methane decompositions at moderate temperatures I. Genesis of calcined and reduced catalysts" Applied Catalysis A: General 2004 Vol. 268, páginas 127-138; apartados 1,2. | 1-5,14,15,16,19 |
| X | US 7250148 B2 (YANG et al.) 31.07.2007, columna 2, líneas 15-40; ejemplos 9,10. | 1,6,10,11,14,17-19 |
| X | HAO YU et al. "Growth of Aligned Carbon Nanotubes on Large Scale by Methane Decomposition with Deactivation Inhibitor" Journal of Natural Gas Chemistry. 2007. Vol. 16 páginas 382-388; apartados 2.1 y 2.2. | 1,6,10,11,14,15-19 |
| X | XU, J.M. et al. "Preparation of Mg _{1-x} FexMoO ₄ catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency" Diamond & Related Materials 24.06.2004 Vol. 13 páginas 1807-1811; apartados 1-2. | 1,6,10,11,15,19. |

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

09.07.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 23/887 (2006.01)

C01B 3/28 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

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

B01J, C01B

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,NPL,XPESP,HCAPLUS

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200900879

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.07.2010

Declaración

| | | | |
|--|------------------|-------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | 7-9,12,13 | SÍ |
| | Reivindicaciones | 1-6,10,11,14-19 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | 7-9,12,13 | SÍ |
| | Reivindicaciones | 1-6,8,10,11,14-19 | 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 | Applied Catalysis A: General Vol.268 páginas 127-138. | 2004 |
| D02 | US 7250148 B2 | 31-07-2007 |
| D03 | Diamond & Related Materials Vol.13 páginas 1807-1811. | 24-06-2004 |
| D04 | Journal of Natural Gas Chemistry. Vol.16 páginas 382-388. | 2007 |

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 catalizador metálico de Fe (en combinación bien con Al₂O₃ o bien con MgO y Mo) para su uso en procesos de descomposición catalítica de metano.

En el documento D01 se destacan las ventajas de los catalizadores de hierro para su uso en la descomposición catalítica del metano y la obtención de hidrógeno y nanofilamentos de carbono. Así mismo, se estudia la composición y la estructura de los catalizadores Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃ y Fe-Ni-Al₂O₃. En concreto, para el catalizador Fe-Al₂O₃ se emplean las proporciones 90:10 y 50:50 (apartados 1, 2, Tabla 1).

El documento D02 describe un procedimiento de obtención de nanotubos de carbono a 900°C que comprende el uso de un catalizador constituido por Fe, Mo y MgO (columna 2, líneas 15-40; ejemplos 9,10).

El documento D03, relativo al crecimiento de nanotubos de carbono a partir de la descomposición catalítica del metano, describe un catalizador metálico de hierro en combinación con Mo y MgO y su uso en la descomposición catalítica del metano a 900°C (apartados 2.1 y 2.2.)

En el documento D04 se describe la preparación del catalizador Mg_{1-x}Fe_xMoO₄ y su aplicación para el crecimiento de nanotubos de carbono (apartados 1-2).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-6, 8, 10, 11 y 14 - 19 son conocidas de los documentos D01- D04. En consecuencia, se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

Ninguno de los documentos citados, D01- D04, describe un catalizador que comprenda Fe, MgO y Mo en las proporciones 50:45:5 tal y como se recoge en las reivindicaciones 7-9, 12 y 13 de la presente solicitud. De este modo, se consigue una mayor capacidad para acumular carbono así como una mayor velocidad de reacción de deposición. Además, no sería obvio para un experto en la materia la determinación de dicha composición ni su efecto mejorado sobre los existentes en el estado de la técnica a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)