



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 366 218**

② Número de solicitud: 201030485

⑤ Int. Cl.:
C01B 3/10 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **30.03.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
18.10.2011

⑦ Solicitante/s: **ENDESA GENERACIÓN, S.A.**
Avda. de la Borbolla, nº 5
41004 Sevilla, ES

⑦ Inventor/es: **García Fierro, José Luis;**
Navarro Yerga, Rufino Manuel;
Álvarez Galván, María Consuelo y
Herrerías Martínez, Sara

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Producción de hidrógeno mediante un ciclo termoquímico de disociación de agua utilizando óxidos redox.**

⑤ Resumen:

Producción de hidrógeno mediante un ciclo termoquímico de disociación de agua utilizando óxidos redox. La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos que comprende el uso de óxidos activos, tales como el los óxidos de cerio modificados. Estos sistemas permiten la producción de hidrógeno puro a baja temperatura, de manera cíclica, mediante la utilización de un sistema sencillo y de fácil operación. Siendo un procedimiento para la producción de hidrógeno de forma renovable y fuera del ciclo del carbono.

ES 2 366 218 A1

DESCRIPCIÓN

Producción de hidrógeno mediante un ciclo termoquímico de disociación de agua utilizando óxidos redox.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de hidrógeno mediante un ciclo termoquímico que comprende el uso de óxidos activos. Por tanto, la presente invención se puede encuadrar dentro del campo de la producción de energía, en concreto de la producción de hidrógeno.

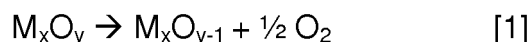
Estado de la técnica anterior

10 En la actualidad el 86% del hidrógeno producido procede del reformado de hidrocarburos, sin embargo esta ruta no ofrece una solución a la problemática derivada de la dependencia a los combustibles fósiles, así como a la reducción de las emisiones de CO₂. Por ello, para construir una economía de hidrógeno verdaderamente sostenible es necesario que éste sea producido a partir de fuentes y elementos renovables.

15 Dentro de este marco, una de las alternativas es la producción de hidrógeno a partir de agua y energía solar concentrada. Es posible realizar una ruptura directa de la molécula de agua, sin embargo este proceso presenta desventajas como la alta temperatura requerida (2227°C) o la necesidad de separar el hidrógeno del oxígeno producido. Por este motivo, la ruptura indirecta de la molécula de agua mediante ciclos termoquímicos no sólo elimina la necesidad de separar el hidrógeno y el oxígeno si no que además la temperatura requerida para llevar a cabo la reacción es menor. Asimismo la conversión del calor directamente en hidrógeno mediante ciclos termoquímicos es mucho más eficiente que transformando calor en electricidad o realizando la electrólisis del agua.

25 Dentro de los ciclos de dos etapas, aquellos basados en óxidos metálicos redox se han estudiado extensivamente por ser los sistemas más simples y eficientes en la producción cíclica de hidrógeno a partir de agua. El ciclo en dos etapas utilizando óxidos metálicos redox procede a través de una primera etapa endotérmica de reducción térmica donde el óxido pierde parcialmente oxígeno de su estructura (Ec 1) seguido de una segunda etapa exotérmica (Ec 2) correspondiente a la hidrólisis del óxido anterior parcialmente reducido para formar H₂ y regenerar el óxido metálico (Ec 2).

30 La reacción neta es $H_2O + \text{energía térmica} \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$.



40 Este ciclo fue originalmente propuesto por Nakamura en *Solar Energy* 1977, 19, 467 usando el par redox Fe₃O₄/FeO. Subsecuentemente, el par redox ZnO/Zn ha sido también considerado como un candidato potencial para llevar a cabo la ruptura de agua en ciclos termoquímicos de dos etapas teniendo en cuenta su potencial eficiencia en la transformación como se indica en *J. Chem. Eng. Sci.* 1998, 53(14), 2503. Sin embargo la elevada temperatura de reducción de los pares redox ZnO/Zn (> 1962°C) y Fe₃O₄/FeO (>2227°C) implican severa sinterización, fusión y vaporización de los materiales que decrecen la eficiencia y durabilidad en la operación cíclica. Adicionalmente en los ciclos utilizando estos pares redox se hace necesaria la separación de los productos de la reducción (FeO o Zn) para evitar su reoxidación, un hecho que introduce irreversibilidades y complejidad en la operación a gran escala.

55 Para rebajar la temperatura de reducción del Fe₃O₄ a FeO, se han examinado materiales basados en soluciones sólidas entre Fe₃O₄ y otros óxidos formando ferritas con estructura espinela MFe₂O₄. Se han ensayado espinelas de Co, como se indica en *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, 27(6), 611, de Ni como se muestra en *Solar Energy* 2008; 82, 73, de Zn como se indica en *Solar Energy* 2004, 76, 317, de Ni-Zn como se muestra en *Solar Energy* 2005, 79, 409 y Ni-Mn como se presenta en *Energy*, 1995, 20(4) 325. Estas ferritas se reducen térmicamente a temperaturas inferiores a la del caso del Fe₃O₄ puro. Sin embargo la reducción térmica de estas ferritas esta próxima a sus puntos de fusión y por lo tanto las ferritas reducidas sinterizan tras la reducción decreciendo la producción de H₂ en el ciclo subsiguiente de hidrólisis. Para prevenir la sinterización de las ferritas durante la reducción térmica se ha propuesto soportarlas en ZrO₂ monoclinica o en ZrO₂ cúbica estabilizada con itrio debido a sus buenas propiedades térmicas frente a la sinterización en el intervalo de temperaturas desde 1000 a 1400°C como se indica en los artículos publicados en *Sol. Energy* 2005, 78, 623; *Solar Energy* 2008, 82, 73 y *J. Solar Energy Eng.* 2008 130(1), 1. Este tipo de ferritas soportadas presentan producciones de hidrógeno y estabilidad en los ciclos superiores a las ferritas sin soportar. No obstante aunque con estas aproximaciones se consiguen temperaturas de reducción más moderadas que aquellas requeridas por el par Fe₃O₄/FeO, la producción de hidrógeno alcanzada es baja lo que lleva aún a la búsqueda de alternativas.

65 Ciclos termoquímicos basados en CeO₂/Ce₂O₃ como se muestra en *Solar Energy* 80, 1611, en SnO₂/SnO como se indica en *Int. J. of Hyd. Energy* 2008, 33, 6021 y GeO₂/GeO como se muestra en *Int. J. of Hyd. Energy* 2009, 34, 4283, han sido los últimos óxidos metálicos reportados que presentan temperaturas de reducción inferiores al Fe₃O₄ y al ZnO. Entre ellos, el par CeO₂/Ce₂O₃ es el más interesante debido a la posibilidad que ofrece para su reducción térmica a temperaturas inferiores a 1800 K como se indica en *Energy* 2007 32, 656. Para mejorar la reducibilidad a

baja temperatura del óxido de cerio, se han estudiado materiales basados en CeO_2 dopado con diferentes elementos ($M = \text{Mn, Fe, Ni y Cu}$) como óxidos redox para llevar a cabo el ciclo termoquímico de ruptura de agua en dos etapas como se muestra en los trabajos publicados en *Energy* 2007 32, 656; *J. Mater. Sci* 2008 43, 3153 y *J. Phys. Chem. Sol.* 2009, 70, 1008. En estos sistemas se observa una mejora en la producción de hidrógeno ($\text{cm}^3\text{H}_2/\text{g}$ a 1773 K: 0,97 para Cu-CeO_2 , 1,9 para Fe-CeO_2 , 2,6 para Ni-CeO_2 y 3,77 para Mn-CeO_2) en comparación con el CeO_2 puro ($0,7 \text{ cm}^3\text{H}_2/\text{g}$) o las ferritas soportadas en ZrO_2 ($1,77 \text{ cm}^3\text{H}_2/\text{g}$). A pesar de estas mejoras el principal problema asociado al óxido de cerio como material redox en ciclos térmicos de alta temperatura deriva de su baja estabilidad térmica que implica sinterización con pérdida de área superficial durante los tratamientos a altas temperaturas.

De los óxidos metálicos redox del estado de la técnica descritos anteriormente, existen mejoras deseables para el desarrollo de materiales que presenten una menor temperatura de reducción térmica, elevada estabilidad térmica y elevada capacidad para la producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos a partir de agua.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos utilizando óxidos de cerio modificados. Estos sistemas permiten la producción de hidrógeno puro a baja temperatura, de manera cíclica, mediante la utilización de un sistema sencillo y de fácil operación. Siendo un procedimiento para la producción de hidrógeno de forma renovable y fuera del ciclo del carbono.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de H_2 mediante la disociación de agua por un ciclo termoquímico que comprende el empleo de óxidos de cerio modificados, como catalizadores, soportados o no sobre un soporte. La presente invención también proporciona un catalizador de óxido de cerio modificado sobre un soporte, así como su procedimiento de obtención.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de hidrógeno, (a partir de ahora procedimiento de la invención), que comprende las etapas:

a) reducción de un catalizador mediante energía térmica a una temperatura superior a 820°C , y

b) oxidación del catalizador obtenido en la etapa (a) con vapor de agua,

donde el catalizador es un óxido de cerio modificado con al menos un catión que se selecciona de la lista que comprende: Ti^{4+} , Sr^{2+} , Hf^{4+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Pr^{4+} , Ca^{2+} y cualquiera de sus combinaciones, donde porcentaje de sustitución del catión cerio es del 0,01 al 49%.

En una realización preferida el catión se selecciona de entre La^{3+} , Zr^{4+} , Pr^{4+} o cualquiera de sus combinaciones.

Los óxidos de cerio empleados en el procedimiento de la invención presentan un buen comportamiento en términos de actividad y estabilidad, manteniendo un área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ y elevada movilidad de los iones oxígeno en la red del óxido de cerio a elevada temperatura.

El óxido de cerio modificado puede estar depositado sobre un soporte. En una realización preferida el soporte se selecciona de entre metálico, óxido metálico, aleación metálica, soporte de elevada estabilidad térmica o cualquiera de sus combinaciones. Por "soporte metálico" en la presente invención se entiende aquella sustancia que actúa como soporte y es de composición metálica, con elementos metálicos que se seleccionan de entre alcalino-térreo, metal de transición, tierras raras o metaloides. Por "aleación metálica" en la presente invención se entiende por a una mezcla sólida que comprende dos o más metales uniformemente distribuidos en el seno del material sólido. Por "soporte de elevada estabilidad térmica" se entiende en la presente invención a un material altamente resistente a la degradación térmica.

En una realización más preferida el soporte metálico se selecciona de entre Pt, Ni, Ru, Rh, Co o Pd.

En otra realización más preferida el soporte de aleación metálica se selecciona de entre Pt-Rh, Ru-Pt o Pt-Ni.

En otra realización más preferida el soporte de óxido metálico se selecciona de entre óxido de níquel, óxido de rutenio u óxido de iridio.

En otra realización más preferida el soporte de elevada estabilidad térmica se selecciona de entre malla metálica, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, cordierita o cualquiera de sus combinaciones.

El depósito de los óxidos modificados sobre soportes de elevada resistencia térmica mejora su actividad y estabilidad térmica en los ciclos de elevada temperatura.

El procedimiento de la invención está basado en un ciclo que incluye dos procesos acoplados, basado en la reducción y oxidación sucesiva de óxidos de cerio modificados que actúa de forma efectiva en la disociación del agua. En dicho ciclo, el primer proceso o etapa según se indicó anteriormente el óxido de cerio modificado se reduce parcialmente a temperaturas mayores a 820°C , y en la siguiente etapa el óxido de cerio parcialmente reducido se oxida con agua captando el oxígeno de esta molécula y liberando simultáneamente hidrógeno (H_2) gaseoso.

ES 2 366 218 A1

La energía térmica empleada en la etapa (a) puede ser cualquier fuente de calor que proporcione una temperatura superior a 1100°C, preferiblemente la energía térmica empleada en la etapa (a) es energía solar térmica.

5 La etapa de oxidación se puede realizar con una corriente gaseosa que comprende vapor de agua con una pureza del 5 al 100%. Más preferiblemente la pureza del vapor de agua es del 20 al 100%.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en cada una de las dos etapas, de forma independiente, a temperaturas inferiores a los 1600°C.

10 Es deseable aplicar la menor temperatura posible para maximizar el rendimiento del ciclo y la durabilidad de los óxidos de cerio modificados.

En una realización preferida el procedimiento de la invención se lleva a cabo en un reactor que se selecciona de entre reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho móvil o en reactor de lecho arrastrado.

15 Donde en una realización más preferida reactor se selecciona de entre reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho móvil o en reactor de lecho arrastrado.

20 El procedimiento de la invención permite la conversión del calor directamente en hidrógeno de forma más eficiente que transformando calor en electricidad y realizando la electrólisis convencional del agua.

25 La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento sencillo de producción hidrógeno a partir de sustancias renovables y abundantes en la naturaleza como son la radiación solar y el agua. Una ventaja destacada del procedimiento de la invención es la mayor eficiencia teórica de este proceso respecto a la electrólisis de agua acoplada con un sistema de generación solar de electricidad debido a la eficiencia energética de la invención no está limitada por la conversión de calor en electricidad.

30 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto, (a partir de ahora compuesto de la invención), que comprende un óxido de cerio modificado con al menos un catión que se selecciona de la lista que comprende: Ti^{4+} , Sr^{2+} , Hf^{4+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Pr^{4+} , Ca^{2+} y cualquiera de sus combinaciones, donde porcentaje de sustitución del catión cerio es del 0,01 al 49%, donde el óxido de cerio modificado está depositado sobre un soporte.

En una realización preferida el catión se selecciona de entre La^{3+} , Zr^{4+} , Pt^{4+} o cualquiera de sus combinaciones.

35 En una realización preferida el soporte se selecciona de entre metálico, óxido metálico, aleación metálica, soporte de elevada estabilidad térmica o cualquiera de sus combinaciones, tal y como se han descrito anteriormente.

En una realización más preferida el soporte metálico se selecciona de entre Pt, Ni, Ru, Rh, Co o Pd.

40 En otra realización preferida el soporte de aleación metálica se selecciona de entre Pt-Rh, Ru-Pt o Pt-Ni.

En otra realización más preferida el soporte de óxido metálico se selecciona de entre óxido de níquel, óxido de rutenio u óxido de iridio.

45 En otra realización más preferida el soporte de elevada estabilidad térmica se selecciona de entre una malla metálica, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, cordierita o cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente el soporte tiene un porcentaje en peso de entre el 0,01% y el 5% respecto al óxido de cerio modificado. Y más preferiblemente el porcentaje en peso de entre 0,1 y el 2% respecto al óxido de cerio modificado.

50 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del compuesto de la invención como catalizador.

En una realización preferida el compuesto de la invención se usa como catalizador para la producción de hidrógeno.

55 En otra realización preferida la producción de hidrógeno se realiza a partir de vapor de agua.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del compuesto de la invención, que comprende las etapas:

60 a) sustitución catiónica del cerio, en el óxido de cerio, mediante un método que se selecciona de entre: coprecipitación química, evaporación, reacción en estado sólido, combustión, síntesis sol-gel o síntesis hidrotermal, y

65 b) Depósito del óxido de cerio modificado obtenido en la etapa (a) sobre al menos un soporte por un método que se selecciona de entre impregnación, coprecipitación-deposito, intercambio iónico, inmersión-evaporación, microemulsión, dip-coating, pulverización, electropulverización o cualquiera de sus combinaciones.

ES 2 366 218 A1

La sustitución catiónica, es decir, la introducción de cationes en la estructura del óxido de cerio se puede realizar mediante cualquiera de las metodologías conocidas en el estado de la técnica y conocido por cualquier experto en la materia, que dan lugar a sólidos de alta área superficial. En una realización preferida el método de sustitución catiónica de la etapa (a) se selecciona de entre coprecipitación química, síntesis sol-gel o síntesis hidrotermal.

5

Por otra parte, el depósito se puede realizar por impregnación o bien por precipitación-depósito.

El empleo de soportes sobre la superficie de óxidos modificados de cerio mejora su actividad en la producción de hidrógeno en la etapa de hidrólisis (etapa (b)) del procedimiento de la invención, Al igual que la sustitución catiónica los métodos de deposición pueden ser cualquiera de la metodologías conocidas por cualquier experto en la materia que den lugar a distribuciones homogéneas, con bajo grado de aglomeración y buena dispersión de las partículas metálicas o de óxidos.

En el caso de ser soportes de elevada estabilidad térmica, lo que se deposita son los óxidos de cerio modificados sobre el soporte, depositándose en cantidades comprendidas entre 0,05 y 1 g/cm², más preferiblemente entre 0,05 y 0,20 g/cm².

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

Ejemplos

25

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de producción de hidrógeno mediante el empleo de un catalizador de óxido de cerio modificado.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un óxido de cerio modificado activo y estable en la producción de hidrógeno de acuerdo a la presente invención, basado en un óxido de cerio modificado con cationes de diferente naturaleza ($M^{n+} = Ti^{4+}, Sr^{2+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, La^{3+}, Tb^{3+}, Ba^{2+}, Gd^{3+}, Y^{3+}$ o Pr^{4+}). Se realiza la coprecipitación de los iones Ce^{4+} y M^{n+} utilizando como agente precipitante NH_4OH generado a partir de la hidrólisis controlada de urea. Los sólidos obtenidos se secaron en aire y se trataron posteriormente en aire a 650°C durante 10 h para calcinarlas.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un óxido de cerio modificado activo y estable en la producción de hidrógeno de acuerdo a la presente invención, basado en el depósito de metales (Ru, Co, Rh, Pd, Pt, Ni, Pt-Rh, Ru-Pt o Pt-Ni) sobre la superficie de los óxidos modificados de cerio preparados según el ejemplo 1. El depósito de los metales sobre la superficie de los óxidos modificados de cerio se realiza por impregnación húmeda de los óxidos modificados de cerio con disoluciones conteniendo los iones metálicos. Tras la impregnación los sólidos obtenidos se secaron en aire y se trataron posteriormente en aire a diferentes temperaturas para calcinarlas y asegurar la adherencia de los metales al óxido modificado de cerio.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un óxido de cerio modificado activo y estable en la producción de hidrógeno de acuerdo a la presente invención, basado en un óxido de cerio modificado con cationes de diferente naturaleza ($M^{n+} = Ti^{4+}, Sr^{2+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, La^{3+}, Tb^{3+}, Ba^{2+}, Gd^{3+}, Y^{3+}$ o Pr^{4+}) y depositado sobre un sustrato de elevada estabilidad térmica (metales conformados, SiC, óxidos de aluminio, cordierita u óxidos de circonio). Se realiza la coprecipitación de los iones Ce^{4+} y M^{n+} *in situ* sobre el sustrato utilizando como agente precipitante NH_4OH generado a partir de la hidrólisis controlada de urea. Los sólidos obtenidos se secaron y se trataron posteriormente en aire a 650°C durante 10 h para calcinarlas y asegurar la adherencia de la capa de óxido modificado de cerio al soporte.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra el comportamiento como óxido redox en el ciclo termoquímico de disociación de agua de un óxido de cerio modificado representativo de la presente patente en la producción de hidrógeno mediante reacción de disociación termoquímica de agua. Este ejemplo además ilustra el comportamiento comparativo frente a óxidos redox pertenecientes al estado del arte reclamados para la producción de hidrógeno por reacción de disociación termoquímica de agua (CeO_2 según *Solar Energy 80.1611*).

65

La muestra A se corresponde con el CeO_2 representativo del estado de la técnica que consiste en el óxido sin modificar y preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los óxidos de cerio modificados B y C se prepararon según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 variando la naturaleza del catión introducido en la

ES 2 366 218 A1

estructura del óxido de cerio (muestra B: Zr en una concentración 20% molar y muestra C: Ca en una concentración del 20% molar).

Los óxidos se ensayaron en los ciclos de reducción térmica e hidrólisis en un sistema de ensayos a escala de laboratorio. La reducción térmica de los óxidos se realizó bajo gas inerte a 1500°C mientras que la etapa de hidrólisis sobre los óxidos parcialmente reducidos se realizó bajo corriente de H₂O (31% vol) en inerte a 1000°C. Los gases generados en la reducción térmica (O₂) y en la hidrólisis (H₂) se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado al sistema de ensayos. Los resultados de producción de hidrógeno obtenida en la etapa de hidrólisis se resumen en la Tabla 1.

Los ensayos comparativos de actividad pusieron de manifiesto la mejora en la producción de hidrógeno sobre el óxido "B" preparado según la invención respecto al óxido de cerio reclamado en el estado del arte como activo para la reacción de disociación termoquímica de agua.

TABLA 1

Estudio comparativo de actividad de óxidos modificados de cerio utilizados en la disociación termoquímica de agua para obtención de hidrógeno

Óxido	actividad relativa en producción de H ₂ (mmol/g)
A	1
B	1,3
C	0

El óxido de cerio modificado "C" ilustrativo de la introducción de un catión no recogido en presente invención presenta un menor nivel de producción de hidrógeno respecto del óxido conteniendo un catión, Zr óxido B, recogido en la invención. Este resultado ilustra el papel fundamental que juega la selección del catión introducido en la red del óxido de cerio para la producción de hidrógeno mediante la disociación termoquímica de agua utilizando ciclos redox.

Ejemplo 5

Este ejemplo es ilustrativo del comportamiento de óxidos de cerio modificados representativos de la presente invención con diferente concentración del catión introducido en la red del óxido de cerio. Los óxidos de cerio modificados B y D se prepararon según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 variando la cantidad de catión introducido en la red del óxido (muestra B: Zr en una concentración 20% molar y muestra D: Zr en una concentración del 30% molar).

Los óxidos se ensayaron como óxidos redox utilizando el sistema y condiciones de ensayo descritos en el ejemplo anterior. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

Estudio comparativo de actividad de óxidos modificados de cerio utilizados en la disociación termoquímica de agua para obtención de hidrógeno

Óxido	actividad relativa en producción de H ₂ (mmol/g)
B	1
D	1,2

ES 2 366 218 A1

Los ensayos comparativos de actividad enseñan la influencia que la concentración de catión introducido en la red de óxido de cerio tiene en la producción y rendimiento en la generación de hidrógeno conseguidos con la utilización de los óxidos descritos en la patente.

5 Ejemplo 6

Este ejemplo es ilustrativo del comportamiento de óxidos de cerio modificados representativos de la presente invención basados en el depósito de metales sobre la superficie de los óxidos modificados de cerio. El óxido de cerio modificado E se preparó según el procedimiento descrito en el ejemplo 2 (conteniendo Pt con una concentración 1% en peso).

Los óxidos se ensayaron como óxidos redox utilizando el sistema y condiciones de ensayo descritos en el ejemplo anterior. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 3.

15 TABLA 3

Estudio comparativo de actividad de óxidos modificados de cerio utilizados en la disociación termoquímica de agua para obtención de hidrógeno

Óxido	actividad relativa en producción de H ₂ (mmol/g)
D	1
E	2.3

Los ensayos comparativos de actividad enseñan la notable influencia que tiene la presencia del metal en la superficie del óxido de cerio modificado sobre la producción y rendimiento en la generación de hidrógeno conseguidos con la utilización de los óxidos descritos en la patente.

Ejemplo 7

Este ejemplo es ilustrativo del comportamiento de óxidos de cerio modificados y depositados sobre un sustrato de elevada estabilidad térmica representativos de la presente invención. El óxido de cerio modificado F se corresponde con el óxido D soportado sobre ZrO₂ monoclinica (25% en peso de D sobre ZrO₂) preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 3.

Los óxidos se ensayaron como óxidos redox utilizando el sistema y condiciones de ensayo descritos en el ejemplo anterior. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

Estudio comparativo de actividad de óxidos modificados de cerio utilizados en la disociación termoquímica de agua para obtención de hidrógeno

Óxido	actividad relativa en producción de H ₂ (mmol/g)
D	1
F	4.4

Los ensayos comparativos de actividad enseñan la notable influencia que tiene el depositar los óxidos de cerio modificados sobre soportes adecuados sobre la producción y rendimiento en la generación de hidrógeno con la utilización de los óxidos descritos en la patente.

ES 2 366 218 A1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de hidrógeno que comprende las etapas:

- a. reducción de un catalizador mediante energía térmica a una temperatura superior a 820°C, y
- b. oxidación del catalizador obtenido en la etapa (a) con vapor de agua.

donde el catalizador es un óxido de cerio modificado con al menos un catión que se selecciona de la lista que comprende: Ti^{4+} , Sr^{2+} , Hf^{4+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Pr^{4+} , Ca^{2+} y cualquiera de sus combinaciones, y donde el porcentaje de sustitución del catión cerio es del 0,01 al 49%.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el catión se selecciona de entre La^{3+} , Zr^{4+} , Pr^{4+} o cualquiera de sus combinaciones.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde además el óxido de cerio modificado está depositado sobre un soporte.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el soporte se selecciona de entre metálico, óxido metálico, aleación metálica, soporte de elevada estabilidad térmica o cualquiera de sus combinaciones.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el soporte metálico se selecciona de entre Pt, Ni, Ru, Rh, Co o Pd.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el soporte de aleación metálica se selecciona de entre Pt-Rh, Ru-Pt o Pt-Ni.

7. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el soporte de óxido metálico se selecciona de entre óxido de níquel, óxido de rutenio u óxido de iridio.

8. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el soporte de elevada estabilidad térmica se selecciona de entre malla metálica, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, cordierita o cualquiera de sus combinaciones.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la energía térmica empleada en la etapa (a) es solar.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el vapor de agua tiene una pureza del 5 al 100%.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el vapor de agua tiene una pureza del 20 al 100%.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** por llevarse a cabo en cada una de las dos etapas, de forma independiente, a temperaturas inferiores a los 1600°C.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la obtención de hidrógeno se lleva a cabo en un reactor que se selecciona de entre reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho móvil o en reactor de lecho arrastrado.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde el reactor se selecciona de entre reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho móvil o en reactor de lecho arrastrado.

15. Compuesto que comprende un óxido de cerio modificado con al menos un catión que se selecciona de la lista que comprende: Ti^{4+} , Sr^{2+} , Hf^{4+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Pr^{4+} , Ca^{2+} y cualquiera de sus combinaciones, donde porcentaje de sustitución del catión cerio es del 0,01 al 49%, y donde el óxido de cerio modificado está depositado sobre un soporte.

16. Compuesto según la reivindicación 15, donde el soporte se selecciona de entre metálico, óxido metálico, aleación metálica, soporte de elevada estabilidad térmica o cualquiera de sus combinaciones.

17. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, donde el catión se selecciona de entre La^{3+} , Zr^{4+} , Pr^{4+} o cualquiera de sus combinaciones.

18. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde el soporte metálico se selecciona de entre Pt, Ni, Ru, Rh, Co o Pd.

19. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde el soporte de aleación metálica se selecciona de entre Pt-Rh, Ru-Pt o Pt-Ni.

ES 2 366 218 A1

20. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde el soporte de óxido metálico se selecciona de entre óxido de níquel, óxido de rutenio u óxido de iridio.

5 21. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde el soporte de elevada estabilidad térmica se selecciona de entre malla metálica, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, cordierita o cualquiera de sus combinaciones.

10 22. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, donde el soporte tiene un porcentaje en peso de entre el 0,01% y el 5% respecto al óxido de cerio modificado.

23. Compuesto según la reivindicación 22, donde el soporte tiene un porcentaje en peso de entre 0,1 y el 2% respecto al óxido de cerio modificado.

15 24. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, como catalizador.

25. Uso del compuesto según la reivindicación 24, como catalizador para la producción de hidrógeno.

26. Uso según la reivindicación 25, donde la producción de hidrógeno se realiza a partir de vapor de agua.

20 27. Procedimiento de obtención del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, que comprende:

25 a. La sustitución catiónica del cerio, en el óxido de cerio, mediante un método que se selecciona de entre: coprecipitación química, evaporación, reacción en estado sólido, combustión, síntesis sol-gel o síntesis hidrotermal, y

30 b. el depósito del óxido de cerio modificado obtenido en la etapa (a) sobre al menos un soporte mediante un método que se selecciona de entre impregnación, coprecipitación-deposito, intercambio iónico, inmersión-evaporación, microemulsión, dip-coating, pulverización, electropulverización o cualquiera de sus combinaciones.

35 28. Procedimiento según la reivindicación 27 donde el método de sustitución catiónica de la etapa (a) se selecciona de entre coprecipitación química, síntesis sol-gel o síntesis hidrotermal.

40

45

50

55

60

65

70



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030485

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.03.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B3/10** (2006.01)
B01J23/63 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y	US 2007093382 A1 (UTC POWER CORP) 26.04.2007, párrafos [5-11],[21-27],[49-52].	15-28 1-14
Y	KANEKO, H.et al. "Reactive ceramics of CeO2-MOx (M=Mn, Fe, Ni, Cu) for H ₂ generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy" Energy. 18 Enero 2007, Vol. 32, páginas 656-663; resumen, parte experimental, conclusiones.	1-14
A	ABANADES, S.; FLAMANT, G. "Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides" Solar Energy. 01 Diciembre 2006, Vol. 80, páginas 1611-1623; resumen, parte experimental, conclusiones.	1-28
A	US 2006128565 A1 (FLYTZANI-STEPHANOPOULOS MARIA et al.) 15.06.2006, párrafos [6-18],[56-73].	1-28
A	US 2006188433 A1 (WEIMER ALAN W et al.) 24.08.2006, párrafos [3-25].	1-28

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
30.03.2011

Examinador
M. García González

Página
1/4

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

C01B, B01J

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, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14, 19-23	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-28	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007093382 A1 (UTC POWER CORP)	26.04.2007
D02	KANEKO, H.et al. "Reactive ceramics of CeO ₂ -MO _x (M=Mn, Fe, Ni, Cu) for H ₂ generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy" Energy. 18 Enero 2007, Vol. 32, páginas 656-663.	18.01.2007

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 invención es un compuesto de óxido de cerio modificado depositado sobre un soporte, así como el procedimiento de obtención de dicho compuesto. También es objeto de la invención el uso de este compuesto como catalizador para la obtención de hidrógeno mediante un ciclo termoquímico de disociación de agua.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de un catalizador a base de óxido de cerio modificado con zirconio y/o hafnio, entre otros cationes, soportado sobre platino con las siguientes etapas: sustitución catiónica del cerio por coprecipitación química y depósito sobre el soporte por inmersión. Este documento también divulga la aplicación de este catalizador para obtención de hidrógeno por reformado con vapor de agua (ver párrafos 5-11, 21-27 y 49-52)

En consecuencia, las reivindicaciones 15-18 y 24-28 de la solicitud carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6 LP)

En cuanto a las reivindicaciones dependientes 19-23, referentes a la selección de distintos tipos de soporte y a la proporción de éste respecto al óxido de cerio modificado, no se les puede conceder actividad inventiva en ausencia de un efecto técnico asociado a dicha selección, ya que se considera que entra dentro del alcance del experto en la materia.

En consecuencia, las reivindicaciones 19-23 de la solicitud carecen de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el estado de la técnica. (Art. 8 LP)

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de hidrógeno en el que se reduce un catalizador de óxido de cerio modificado con un catión seleccionado entre los elementos Mn, Fe, Ni o Cu mediante energía solar térmica, y a continuación se oxida dicho catalizador con vapor de agua. Ambas etapas tienen lugar a una temperatura no superior a 1500°C (ver resumen, parte experimental y conclusiones)

La diferencia entre el documento D02 y el objeto técnico de la reivindicación 1 de la solicitud radica en los cationes con los que se modifica el catalizador de óxido de cerio empleado en el procedimiento de obtención de hidrógeno con el objeto de mejorar las propiedades de dicho catalizador, como su actividad y estabilidad a elevadas temperaturas.

El problema técnico que subyace por tanto de la presente invención se puede considerar como la provisión de un catalizador para el proceso de obtención de hidrógeno mediante un ciclo termoquímico de disociación de agua que presente actividad y estabilidad mejoradas a elevadas temperaturas. La solución consiste en modificarlo con elementos tales como zirconio o lantano, de manera que aumente su estabilidad térmica y se evite la pérdida de área superficial por sinterización.

Este problema y su correspondiente solución se encuentran ya recogidos en el documento D01 que divulga un catalizador de óxido de cerio modificado con zirconio sobre un soporte de platino. La incorporación del zirconio mejora las propiedades del catalizador, presentando éste una gran actividad catalítica, elevada movilidad de los iones oxígeno y buena estabilidad térmica, de manera que se mantiene una elevada área superficial (ver párrafos 5 y 11). Por tanto, el experto en la materia aplicaría este catalizador con expectativas razonables de éxito al procedimiento de obtención de hidrógeno divulgado en el documento D02, de forma que se obtenga el procedimiento de la invención.

En consecuencia, las reivindicaciones 1-14 de la solicitud carecen de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en los documentos D01 y D02. (Art. 8 LP)