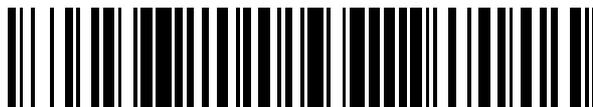


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 957**

21 Número de solicitud: 201330975

51 Int. Cl.:

**C01B 3/02** (2006.01)

**C01B 3/36** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C25B 1/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**28.06.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**02.01.2015**

71 Solicitantes:

**ABENGOA RESEARCH, S.L. (100.0%)  
Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar nº 1  
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**DE LUCAS CONSUEGRA, Antonio;  
GONZÁLEZ COBOS, Jesús;  
VALVERDE PALOMINO, José Luis;  
JIMÉNEZ BORJA, Carmen;  
GUTIÉRREZ GUERRA, Nuria y  
ENDRINO ARMENTEROS, José Luis**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de gas de síntesis**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de gas de síntesis.  
La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) de ratio controlable mediante un proceso catalítico y electroquímico que emplea una celda electroquímica formada por electrolitos sólidos conductores iónicos, aniónicos o catiónicos. El control del ratio  $H_2/CO$  se lleva a cabo en una única etapa bajo condiciones constantes de operación, es decir, a temperatura constante de la celda electroquímica y condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada. En la presente invención la corriente de entrada se selecciona de entre una corriente de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol ( $C_1-C_3$ ).

ES 2 525 957 A1

Procedimiento de obtención de gas de síntesis

**DESCRIPCIÓN**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) de ratio controlable mediante un proceso catalítico y electroquímico que emplea una celda electroquímica formada por electrolitos sólidos conductores aniónicos o catiónicos. El control del ratio  $H_2/CO$  se lleva a cabo en una única etapa  
10 bajo condiciones constantes de operación, es decir, a temperatura constante de la celda electroquímica y condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada.

Por tanto, la presente invención se engloba en el campo técnico de la producción de  
15 gas de síntesis y para su utilización en la industria petroquímica o en la producción de combustibles.

**ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

20 El gas de síntesis (mezcla de  $H_2/CO$ ) es conocido por tener una gran variedad de aplicaciones en la industria petroquímica. Por ejemplo, el gas de síntesis puede ser empleado en la producción de amoníaco o metanol. Además, el gas de síntesis se puede utilizar como producto intermedio en la producción de gasolinas sintéticas, para su uso como combustible o lubricante a través de la síntesis de Fischer-Tropsch. Para  
25 estas aplicaciones el ratio  $H_2/CO$  requerido es típicamente de 2. Sin embargo, existen otros procesos dentro de la industria petroquímica como son los procesos de oxo-síntesis que requieren ratios de  $H_2/CO$  menores, comprendidos entre 1 y 2, o incluso monóxido de carbono ( $CO$ ) puro, como ocurre en los procesos de carbonilación. Por otro lado, en la industria petroquímica también existen muchos procesos donde se  
30 requiere hidrógeno ( $H_2$ ) de alta pureza, tales procesos son por ejemplo reacciones de hidrogenación, interesando en este caso obtener un ratio  $H_2/CO$  mayor de 2, lo más alto posible.

El gas de síntesis se obtiene generalmente a nivel industrial mediante procesos catalíticos de reformado o de oxidación parcial de hidrocarburos, principalmente a partir de metano (EP0168892 A2). Éste tipo de procesos permite obtener un ratio  $H_2/CO$  fijo y típicamente de 3. Para obtener un ratio  $H_2/CO$  distinto son necesarias etapas adicionales de purificación, separación y conversión como por ejemplo: reacciones de desplazamiento del agua en estado gaseoso (denominadas en inglés *water gas shift*), procesos de adsorción a presión u oxidación preferencial de CO. Estas etapas adicionales, previas al proceso de síntesis, implican una mayor complejidad del proceso así como mayores costes de producción del producto final.

10

Otra posibilidad conocida de variar el ratio  $H_2/CO$  de forma controlada se realiza mediante la adición controlada de oxígeno ( $O_2$ ) puro a la atmósfera donde se lleva a cabo la reacción de síntesis [Cao, Y. *et al Energ. Fuel.* 2008, 22, 1720-1730], donde se produce una oxidación parcial o reformado autotérmico que modifica la concentración de CO producido. La adición de  $O_2$  puro en este tipo de procesos implica etapas previas y adicionales de separación del mismo del nitrógeno ( $N_2$ ) del aire que implica una mayor complejidad del proceso, al añadir más etapas al proceso. Por otro lado, se puede controlar el ratio  $H_2/CO$  en estos procesos ajustando las condiciones de operación tales como la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis o la relación entre el hidrocarburo de partida y el  $O_2$  añadido. La complejidad y los costes de estos procesos son altos porque las temperaturas utilizadas suelen ser altas, mayores de 1000 °C y se requieren de reactores de dos entradas de gases y dos salidas de gases para poder trabajar en doble atmósfera [US47993904].

15

20

Por tanto, para superar todos los problemas técnicos mencionados es necesario desarrollar un nuevo proceso de obtención de gas de síntesis de ratio controlable de  $H_2/CO$ .

25

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

30

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) de ratio controlable mediante un proceso catalítico y electroquímico que emplea una celda electroquímica formada por electrolitos sólidos conductores iónicos, aniónicos o catiónicos. El control del ratio  $H_2/CO$  se lleva a cabo bajo condiciones

constantes de operación, es decir, a temperatura constante de la celda electroquímica y condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada.

5 En la presente invención la corriente de entrada se selecciona de entre una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros junto con una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).

10 Por "hidrocarburos ligeros" se entiende a aquellos compuestos químicos orgánicos formados únicamente de hidrógeno y carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), incluyendo al gas natural.

El gas natural es un gas combustible que proviene de formaciones geológicas, por lo que constituye una fuente de energía no renovable. Además de metano, el gas natural puede contener dióxido de carbono, etano, propano, butano y nitrógeno, entre otros gases.

15 Por tanto, en la presente invención, los hidrocarburos ligeros se seleccionan de la lista que comprende metano, etano, propano, butano, gas natural o cualquiera de sus combinaciones.

20 En el caso de que el conductor electrolito sólido sea un material conductor aniónico, por ejemplo conductor de iones oxígeno (O<sup>2-</sup>), en la presente invención éste comprende al menos un electrodo selectivo a la electrólisis del agua y al menos un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y a la oxidación parcial de la corriente de entrada de la celda electroquímica.

25 Por tanto, en la presente invención, cuando se emplean conductores aniónicos, la adición de corrientes gaseosas de hidrocarburos humidificadas o de corrientes gaseosas alcohólicas, junto con o sin una corriente de vapor de agua, va a permitir que además del gas de síntesis obtenido por reformado convencional catalítico en el catalizador electroquímico se produzcan procesos adicionales electrocatalíticos que permitan controlar el ratio H<sub>2</sub>/CO final bajo condiciones constantes, es decir, a temperatura constante de la celda electroquímica y condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada. Estos procesos adicionales son principalmente el proceso de electrólisis de vapor de agua (H<sub>2</sub>O --> H<sub>2</sub> + O<sup>2-</sup>) que

30

permite producir una mayor cantidad de H<sub>2</sub> y la oxidación electroquímica y catalítica del hidrocarburo o alcohol que no haya reaccionado y del CO producido a partir de los iones O<sup>2-</sup> y las moléculas de O<sub>2</sub>, ambos generados en el proceso de electrólisis anterior. De este modo el ajuste final del ratio H<sub>2</sub>/CO se lleva a cabo en una sola  
5 etapa. El H<sub>2</sub> adicional producido en el proceso de electrólisis así como la oxidación de parte del CO producido a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) permite modificar considerablemente el ratio del gas de síntesis.

Por tanto, cuando la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre  
10 300 °C y 980 °C, y bajo unas condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada, tiene lugar el proceso catalítico de reformado sobre el contraelectrodo selectivo a este proceso. Adicionalmente, bajo la aplicación de corriente eléctrica ocurre la reacción de electrólisis con la consecuente producción de H<sub>2</sub>. Simultáneamente los iones O<sup>2-</sup> generados en la reacción electroquímica son  
15 transportados por el electrolito sólido conductor hasta el contraelectrodo que actúa como catalizador de la oxidación electrocatalítica de la corriente de entrada y del CO con la consecuente producción de gas de síntesis (H<sub>2</sub>/CO). Además parte del CO, puede ser oxidado a CO<sub>2</sub> por oxidación electroquímica, lo que permite un control neto del ratio H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis producido al controlar la velocidad de cada uno de  
20 los procesos con la intensidad eléctrica. Es la intensidad de voltaje aplicada la que permite controlar la velocidad electroquímica de los procesos mencionados.

En el caso de que el conductor electrolito sólido sea un material conductor catiónico, por ejemplo conductor de iones sodio Na<sup>+</sup> y potasio K<sup>+</sup>, en la presente invención éste  
25 comprende un electrodo catalizador selectivo a proceso de reformado de la corriente de entrada de la celda electroquímica y un contraelectrodo metálico. Esta configuración permite promocionar por vía electroquímica el proceso de reformado de la corriente de entrada, mediante el envío de iones promotores desde el material conductor catiónico al electrodo selectivo del proceso de reformado.

30 De este modo mediante el conocido fenómeno de promoción electroquímica de catalizadores heterogéneos o efecto NEMCA (del acrónimo inglés Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity), la presencia de los iones electropositivos por ejemplo de iones Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en el electrodo catalizador favorece la

quimisorción de moléculas electronegativas como es el agua frente al hidrocarburo o el alcohol que forman la corriente de entrada. En la presente invención, la adsorción controlable de la corriente de entrada se realiza mediante la variación del potencial eléctrico que varía el contenido de promotor enviado al electrodo catalizador  
5 permitiendo controlar el grado de descomposición de la corriente de entrada y el grado del proceso de reformado, con ello el ratio de  $H_2/CO$  del gas de síntesis resultante obtenido.

En el caso de utilizar, en la presente invención un conductor electrolito sólido catiónico  
10 (conductor  $Na^+$  o  $K^+$ ), el ajuste final del ratio  $H_2/CO$  se produce por el envío de promotores iónicos ( $Na^+$  o  $K^+$ ) mediante corriente eléctrica al electrodo catalizador que modifican la adsorción del agua en los centros activos y con ello la cinética del proceso catalítico. Esto ocurre bajo una concentración constante de la corriente de entrada y una temperatura específica de operación de la celda electroquímica.

15

Por tanto, las principales ventajas con respecto a las técnicas convencionales de reformado es, primeramente, que no es necesaria la incorporación de una corriente de  $O_2$  puro en la celda electroquímica ya que éste se produce in situ durante el proceso de electrólisis, evitándose de este modo etapas previas adicionales como por ejemplo  
20 la separación previa adicional de  $N_2$  del aire.

En la presente invención, además del gas de síntesis obtenido por reformado convencional catalítico en el catalizador electroquímico se produzcan procesos adicionales electrocatalíticos que permitan controlar el ratio  $H_2/CO$ , es decir, en una  
25 única etapa se produce gas de síntesis de ratio  $H_2/CO$  controlable.

Además, la celda electroquímica que se puede utilizar es sencilla, no requiere de complejas cámaras de separación de atmósferas. En la presente invención, el control del ratio  $H_2/CO$  se lleva a cabo mediante una variación del voltaje aplicado a los  
30 electrodos que permite el control de los procesos electroquímicos. Las condiciones de operación son constantes, la síntesis se realiza a una temperatura constante y a una temperatura baja en comparación con las utilizadas en las técnicas convencionales.

La corriente de entrada no sólo se limita a hidrocarburos ligeros gaseosos húmedos, también se pueden utilizar corrientes gaseosas de alcoholes puras o humedecidas.

5 Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para producir gas de síntesis, de ratio  $H_2/CO$  controlable, que comprende el paso de una corriente de entrada seleccionada de entre una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol ( $C_1-C_3$ ) a una celda electroquímica que se encuentra a una temperatura de entre  $300^\circ C$  y  $980^\circ C$ , caracterizado porque dicha celda electroquímica  
10 contiene un conductor electrolito sólido iónico al que se le aplica un potencial de entre -3 y +3 voltios.

Por "celda electroquímica" se entiende en la presente invención un dispositivo capaz de transformar una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción  
15 que no tiene lugar de modo espontáneo. La celda electroquímica también se refiere en la presente invención a un reactor electroquímico adecuado para su uso a nivel industrial en cualquier configuración conocida por cualquier experto en la materia, como por ejemplo, un reactor electroquímico con configuración tubular o de tipo monolítico.

20 Preferiblemente la corriente de entrada no contiene  $O_2$  puro.

Preferiblemente, la corriente de entrada está diluida en una corriente de gas inerte, donde el gas inerte se selecciona de la lista que comprende nitrógeno ( $N_2$ ), helio (He),  
25 neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr) y xenón (Xe). Preferiblemente la corriente de gas inerte es de  $N_2$ . La corriente de entrada se puede diluir hasta en un 98% en volumen en dicha corriente de gas inerte.

En una realización preferida, la celda electroquímica se encuentra a una temperatura  
30 de entre  $500^\circ C$  y  $900^\circ C$ .

En otra realización preferida, el potencial aplicado es de entre -2,5 y +2,5 voltios. Más preferiblemente, de entre -2 y +2 voltios.

Preferiblemente, en la presente invención los hidrocarburos ligeros gaseosos se seleccionan de la lista que comprende metano, etano, propano, butano, gas natural o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida el hidrocarburo ligero es una combinación de hidrocarburos ligeros que comprende al menos metano.

5 En otra realización preferida, el hidrocarburo ligero es gas natural.

La proporción de hidrocarburo ligero y vapor de agua depende del hidrocarburo utilizado, por ejemplo, en el caso de que el hidrocarburo sea metano, la proporción preferida será de aproximadamente 1:3.

10

Preferiblemente, en la presente invención el alcohol se selecciona de la lista que comprende metanol, etanol, propanol o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente, el alcohol es metanol o etanol.

15 En la presente invención, los alcoholes pueden ser bioalcoholes obtenidos por la acción de un microorganismo o por algún otro procedimiento biotecnológico. Por ejemplo, se pueden utilizar alcoholes procedentes de corrientes residuales de alcoholeras con elevada graduación, de hasta 90°C.

20 En otra realización preferida, al paso de la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) además se añade una corriente de vapor de agua.

Las corrientes de entrada gaseosas de hidrocarburos o de alcohol y vapor de agua se pueden mezclar antes de pasar a la celda electroquímica o pueden pasar sin  
25 mezclarse previamente.

Preferiblemente las corrientes gaseosas de hidrocarburo o alcohol y la corriente de vapor de agua se mezclan antes de pasar a la celda electroquímica.

Por otro lado, en una realización preferida, el conductor electrolito sólido iónico es un  
30 conductor aniónico que conduce iones oxígeno (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).

En otra realización preferida, el conductor aniónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre óxido de zirconio, óxidos de titanio, óxido de itrio estabilizado con óxido de zirconio, óxido de zirconio estabilizado con calcio, perovskitas con

conductividad mixta o cualquiera de sus combinaciones.

Además, preferiblemente, el conductor aniónico comprende al menos un electrodo selectivo a la electrólisis del agua y al menos un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y al proceso de oxidación parcial de la corriente de entrada.

En otra realización preferida, el electrodo selectivo a la electrólisis del agua es de platino (Pt).

Preferiblemente, el contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado de la corriente de entrada se selecciona de entre níquel (Ni), platino (Pt), paladio (Pd) o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida, la celda electroquímica que contiene un conductor aniónico como el descrito anteriormente se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.

En otra realización preferida, la celda electroquímica que contiene un conductor aniónico como el descrito anteriormente se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).

Por otro lado, en otra realización preferida, el conductor electrolito sólido iónico es un conductor catiónico. La corriente de entrada en este caso también está formada por una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Sin embargo, en el caso de que se quiera utilizar el conductor electrolito iónico catiónico, la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) debe contener también una corriente de vapor de agua.

Preferiblemente, el conductor catiónico conduce iones sodio Na<sup>+</sup> o potasio K<sup>+</sup>.

En otra realización preferida, el electrolito catiónico se selecciona de entre Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NASICON, LISICON o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida, el conductor catiónico además comprende al menos un electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada y al  
5 menos un contraelectrodo metálico.

Preferiblemente, el electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada es de platino (Pt).

10 Preferiblemente, el contraelectrodo metálico es de oro (Au).

En otra realización preferida, la celda electroquímica, que contiene un conductor catiónico como el descrito anteriormente, se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos  
15 ligeros y una corriente de vapor de agua.

En otra realización preferida, la celda electroquímica, que contiene un conductor catiónico como el descrito anteriormente, se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al  
20 menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y que añade una corriente de vapor de agua.

La fuente de voltaje utilizada para aplicar el voltaje mencionado anteriormente a la celda electroquímica puede ser una fuente convencional con procedencia de energía fósil o nuclear o una fuente renovable que utiliza por ejemplo, energías hidráulica,  
25 solar, eólica, geotérmica, marina y/o biomasa. Por lo que, por último, en una realización preferida, el procedimiento utiliza una fuente convencional o renovable para la aplicación del potencial. Más referiblemente, el procedimiento utiliza una fuente convencional.

30 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 y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

FIG. 1. Representación de una celda electroquímica que utiliza un conductor electrolito sólido iónico, que puede ser tanto aniónico como catiónico.

10

FIG. 2. Representación esquemática de un conductor electrolito sólido que actúa como conductor aniónico que comprende un electrolito sólido aniónico, un electrodo selectivo a la electrólisis del agua y un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y a la oxidación parcial de la corriente de entrada.

15

FIG. 3. Variación del ratio  $H_2/CO$  en función del potencial aplicado para diferentes temperaturas de reacción. Condiciones:  $[CH_4] = 1\%$ ,  $[H_2O] = 3\%$ ,  $[N_2] = 96\%$ ,  $F = 100$  ml/min, con conductor aniónico.

20

FIG. 4. Gráfica dinámica donde se muestran los distintos ratios  $H_2/CO$  obtenidos en función del potencial aplicado en un determinado periodo de tiempo

25

FIG. 5. Representación esquemática de un conductor electrolito sólido que actúa como conductor catiónico que comprende un electrolito sólido catiónico, un electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada y un contraelectrodo metálico.

30

FIG. 6. Variación del ratio  $H_2/CO$  en función del potencial aplicado para diferentes temperaturas de reacción. Condiciones:  $[CH_4] = 1\%$ ,  $[H_2O] = 3\%$ ,  $[N_2] = 96\%$ ,  $F = 100$  ml/min, con conductor catiónico.

FIG. 7. Variación del ratio  $H_2/CO$  en función del potencial aplicado para diferentes temperaturas de reacción. Condiciones:  $[CH_3OH] = 0,7\%$ ,  $[H_2O] = 2\%$ ,  $[N_2] = 97,3\%$ ,  $F = 100$  ml/min, con conductor aniónico.

## EJEMPLO

FIG. 1. muestra la configuración de una celda electroquímica de laboratorio que utiliza conductores electrolitos sólidos iónicos, tanto aniónicos (9) como catiónicos (10). Esta celda consta de los siguientes elementos:

- (1) Electrodo de trabajo
- (2) Contraelectrodo
- (3) Salida de gases
- 10 (4) Tapa metálica
- (5) Serpentín de refrigeración
- (6) Tubo de alúmina perforado
- (7) Hilos de oro
- (8) Tubo de cuarzo
- 15 (9) Conductor electrolito sólido aniónico
- (10) Conductor electrolito sólido catiónico
- (11) Entrada de gases

En la celda electroquímica que se muestra en FIG. 1., los conductores electrolitos sólidos aniónico (9) y catiónico (10) están dentro del tubo de cuarzo (8) que limita la zona donde se produce el gas de síntesis de ratio  $H_2/CO$  controlado y los procesos adicionales electrocatalíticos en fase gaseosa. Este tubo de cuarzo (8) está cerrado por una tapa metálica (4) que acopla un tubo de alúmina perforado (6). El electrodo de trabajo (1) y el contraelectrodo (2) se conectan con los conductores electrolitos sólidos aniónico (9) o catiónico (10) a través de este tubo de alúmina perforado (6), el potencial se aplica a estos electrodos (1) y (2). Las distintas temperaturas que se alcanzan en la celda electroquímica se consiguen mediante el serpentín de refrigeración (5) acoplada a la tapa metálica (4) y mediante hilos de oro (7) que actúan como conductores térmicos y que se introducen dentro de la celda a través del tubo de alúmina. La corriente de entrada se introduce por la entrada de gases (11) y el gas de síntesis producido se recoge a través de la salida de gases (3).

Ejemplo 1:

En este primer ejemplo, para producir gas de síntesis de ratio controlable se utilizó una celda electroquímica como la que se representa en FIG. 1. que comprende un conductor electrolito sólido aniónico como el que se muestra en FIG. 2.

5 El conductor electrolito sólido aniónico representado en FIG. 2. consta de los siguientes elementos:

(12) Contraelectrodo selectivo al proceso de reformado y oxidación parcial de la corriente de entrada (por ejemplo  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ ) es platino (Pt)

10 (13) Electrodo de trabajo selectivo a la electrólisis del agua ( $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) es platino (Pt)

(14) Electrolito sólido aniónico tipo YSZ (óxido de ytrio estabilizado con óxido de zirconio)

15

FIG. 2. muestra una representación esquemática de un conductor aniónico que comprende un electrolito sólido aniónico que actúa como conductor tipo YSZ de iones  $\text{O}^{2-}$  y que además comprende un electrodo de trabajo selectivo a la electrólisis del agua (13) y un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y oxidación parcial de la corriente de entrada (12).

20

Ambos electrodos son conectados a una fuente de alimentación que permite la aplicación de la intensidad eléctrica al sistema y que, por tanto, permite el control de la composición del gas de síntesis en condiciones fijas de operación (temperatura de operación de la celda electroquímica) y de reacción (composición y concentración de la corriente de entrada de la celda electroquímica).

25

El acoplamiento del proceso de electrólisis al proceso catalítico de reformado permite llevar a cabo la producción adicional de  $\text{H}_2$  así como la oxidación parcial del hidrocarburo (y por tanto el ajuste del ratio) sin necesidad de alimentar oxígeno puro al reactor electroquímico (evitando etapas previas de separación del mismo del aire). El  $\text{O}_2$  es generado in-situ en el propio proceso lo que permite la presencia de reacciones secundarias de oxidación total y parcial.

30

Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis de ratio variable utilizando esta celda electroquímica y el electrolito sólido aniónico descrito, se introdujo una corriente de entrada compuesta por metano  $[\text{CH}_4] = 1 \%$ , vapor de agua  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 \%$  y nitrógeno como gas inerte  $[\text{N}_2] = 96\%$ , siendo el caudal de esta corriente de  $F = 100 \text{ ml/min}$ .

5

En FIG. 3. se puede observar cómo se puede variar el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenido en función del potencial y las diferentes temperaturas de reacción aplicadas. Esta figura demuestra que la variación del voltaje permite el control del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Los valores del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenidos en esta celda electroquímica que comprende un conductor electrolito sólido aniónico oscilan de entre 1,5 y 11 para un rango de temperaturas de entre  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otro lado FIG. 4. muestra los ratios de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  frente al tiempo obtenidos usando la configuración de la celda electroquímica descrita en este ejemplo. La palabra OCP se refiere al estado de circuito abierto en el que se encuentra la celda electroquímica cuando no se aplica ningún potencial. Durante los periodos de tiempo durante los cuales la celda electroquímica está en circuito abierto, el ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  se mantiene prácticamente constante. En los periodos de tiempo donde se aplica un potencial de 2,5 voltios se observa una respuesta inmediata, menor de 5 minutos, que se corresponde con el aumento drástico del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  en función del voltaje aplicado.

15

Ejemplo 2:

En este ejemplo se utiliza una celda electroquímica como la que se representa en FIG. 1. con un conductor electrolito sólido catiónico como el que se muestra en FIG. 5. para producir gas de síntesis.

El electrolito sólido catiónico representado en la figura 5 consta de los siguientes elementos:

30

(15) Electrodo de trabajo de platino selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada (por ejemplo  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ )

(16) Contraelectrodo de Au

(17) Electrolito sólido catiónico tipo  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

FIG. 5. muestra una representación esquemática de un electrolito sólido catiónico (17) que actúa como conductor tipo  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  de iones  $\text{Na}^+$  y que comprende un electrodo selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada (15) y un contraelectrodo de Au (16).

Al igual que en el ejemplo 1, los electrodos son conectados a una fuente de alimentación que permite la aplicación de la intensidad eléctrica al sistema y que, por tanto, permite el control de la composición del gas de síntesis en condiciones fijas de operación (temperatura de operación de la celda electroquímica) y de reacción (composición y concentración de la corriente de entrada de la celda electroquímica).

Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis de ratio variable utilizando la celda electroquímica y el electrolito sólido aniónico descrito, se introdujo una corriente de entrada compuesta por metano  $[\text{CH}_4] = 1\%$ , vapor de agua  $[\text{H}_2\text{O}] = 3\%$  y nitrógeno como gas inerte  $[\text{N}_2] = 96\%$ , siendo el caudal de esta corriente de  $F = 100 \text{ ml/min}$ .

El control de la cantidad de iones sodio  $\text{Na}^+$  promotores enviados al electrodo catalizador se lleva a cabo mediante la aplicación controlada de corriente eléctrica que permite controlar la adsorción de las especies que participan en el proceso catalítico y por ende el ratio del gas de síntesis producido.

En FIG. 6. se muestra la variación del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  en función del potencial aplicado para diferentes temperaturas de reacción a partir de una corriente humidificada de metano. Esta figura demuestra que la variación del voltaje permite el control del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Los valores del ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenidos en esta celda electroquímica que comprende un conductor electrolito sólido catiónico oscilan de entre valores de 6 y 30 para un rango de temperaturas de entre  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

30

Ejemplo 3:

En este ejemplo se utiliza una celda electroquímica como la que se representa en FIG. 1. con el conductor electrolito sólido aniónico que se describe en el ejemplo 1 y se

representa en FIG. 2 para producir gas de síntesis.

Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis de ratio controlable utilizando esta celda electroquímica y el electrolito sólido aniónico descrito, se introdujo una corriente  
5 de entrada compuesta por metanol [CH<sub>3</sub>OH] = 0,7 %, vapor de agua [H<sub>2</sub>O] = 2 % y nitrógeno como gas inerte [N<sub>2</sub>] = 97,3%, siendo el caudal de esta corriente de F = 100 ml/min.

En FIG. 7. se puede observar cómo se puede variar el ratio H<sub>2</sub>/CO obtenido en función  
10 del potencial y las diferentes temperaturas de reacción aplicadas. Esta figura demuestra que la variación del voltaje permite el control del ratio H<sub>2</sub>/CO. Los valores del ratio H<sub>2</sub>/CO obtenidos en esta celda electroquímica que comprende un conductor electrolito sólido aniónico oscilan de entre 2,4 y 9,13 para un rango de temperaturas de entre 500 °C y 600 °C.

15

Los ejemplos 1 a 3 proporcionados a modo de ilustración no pretenden ser limitativos de la presente invención. Aunque se refieran a una celda electroquímica tamaño laboratorio, esta celda podría ser sustituida por configuraciones tubulares o configuraciones de tipo reactor monolítico (denominado en inglés Monolithic Electro-  
20 promoted reactor) a escala industrial.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir gas de síntesis, de ratio H<sub>2</sub>/CO controlable, que comprende el paso de una corriente de entrada seleccionada de entre una  
5 corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) a una celda electroquímica que se encuentra a una temperatura de entre 300°C y 980°C, caracterizado porque dicha celda electroquímica contiene un conductor electrolito sólido iónico al que se le aplica un potencial de entre -3 y +3 voltios.
- 10 2. El procedimiento, según la reivindicación 1, donde la corriente de entrada está diluida en una corriente de gas inerte seleccionado de la lista que comprende nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón y xenón.
- 15 3. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500°C y 900°C.
4. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el potencial aplicado es de entre -2,5 y +2,5 voltios.
- 20 5. El procedimiento, según la reivindicación 4, donde el potencial aplicado es de entre -2 y +2 voltios.
6. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los  
25 hidrocarburos ligeros gaseosos se seleccionan de la lista que comprende metano, etano, propano, butano, gas natural o cualquiera de sus combinaciones.
7. El procedimiento, según la reivindicación 6, donde el hidrocarburo ligero es una combinación de hidrocarburos ligeros que comprende al menos metano o es gas  
30 natural.
8. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el alcohol se selecciona de la lista que comprende metanol, etanol, propanol o cualquiera de sus combinaciones.

9. El procedimiento, según la reivindicación 8, donde el alcohol es metanol o etanol.
10. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 8 o 9, donde al  
5 paso de la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) además se  
añade una corriente de vapor de agua.
11. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde las  
10 corrientes gaseosas de hidrocarburo o alcohol y la corriente de vapor de agua se  
mezclan antes de pasar a la celda electroquímica.
12. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el  
conductor electrolito sólido iónico es un conductor aniónico que conduce iones  
15 oxígeno.
13. El procedimiento, según la reivindicación 12, donde el conductor aniónico  
comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre óxido de zirconio,  
óxidos de titanio, óxido de itrio estabilizado con óxido de zirconio, óxido de zirconio  
estabilizado con calcio, perovskitas con conductividad mixta o cualquiera de sus  
20 combinaciones.
14. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde el  
conductor aniónico comprende al menos un electrodo selectivo a la electrólisis del  
agua y al menos un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y a la  
25 oxidación parcial de la corriente de entrada.
15. El procedimiento, según la reivindicación 14, donde el electrodo selectivo a la  
electrólisis del agua es de platino.
- 30 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, donde el  
contraelectrodo catalítico poroso selectivo a la reacción de reformado y la  
oxidación parcial de la corriente de entrada se selecciona de entre níquel, platino,  
paladio o cualquiera de sus combinaciones.

17. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.
- 5
18. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).
- 10
19. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, donde el conductor electrolito sólido iónico es un conductor catiónico.
20. El procedimiento, según la reivindicación 19, donde el conductor catiónico conduce iones sodio Na<sup>+</sup> o potasio K<sup>+</sup>.
- 15
21. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, donde el conductor catiónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NASICON, LISICON o cualquiera de sus combinaciones.
- 20
22. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, donde el conductor catiónico además comprende al menos un electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada y al menos un contraelectrodo metálico.
- 25
23. El procedimiento, según la reivindicación 22, donde el electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada es de platino.
24. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, donde el 30 contraelectrodo metálico es de oro.
25. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la

corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.

5 26. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y una corriente de vapor de agua.

10 27. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, donde se utiliza una fuente convencional o renovable para la aplicación del potencial.

15

FIG. 1

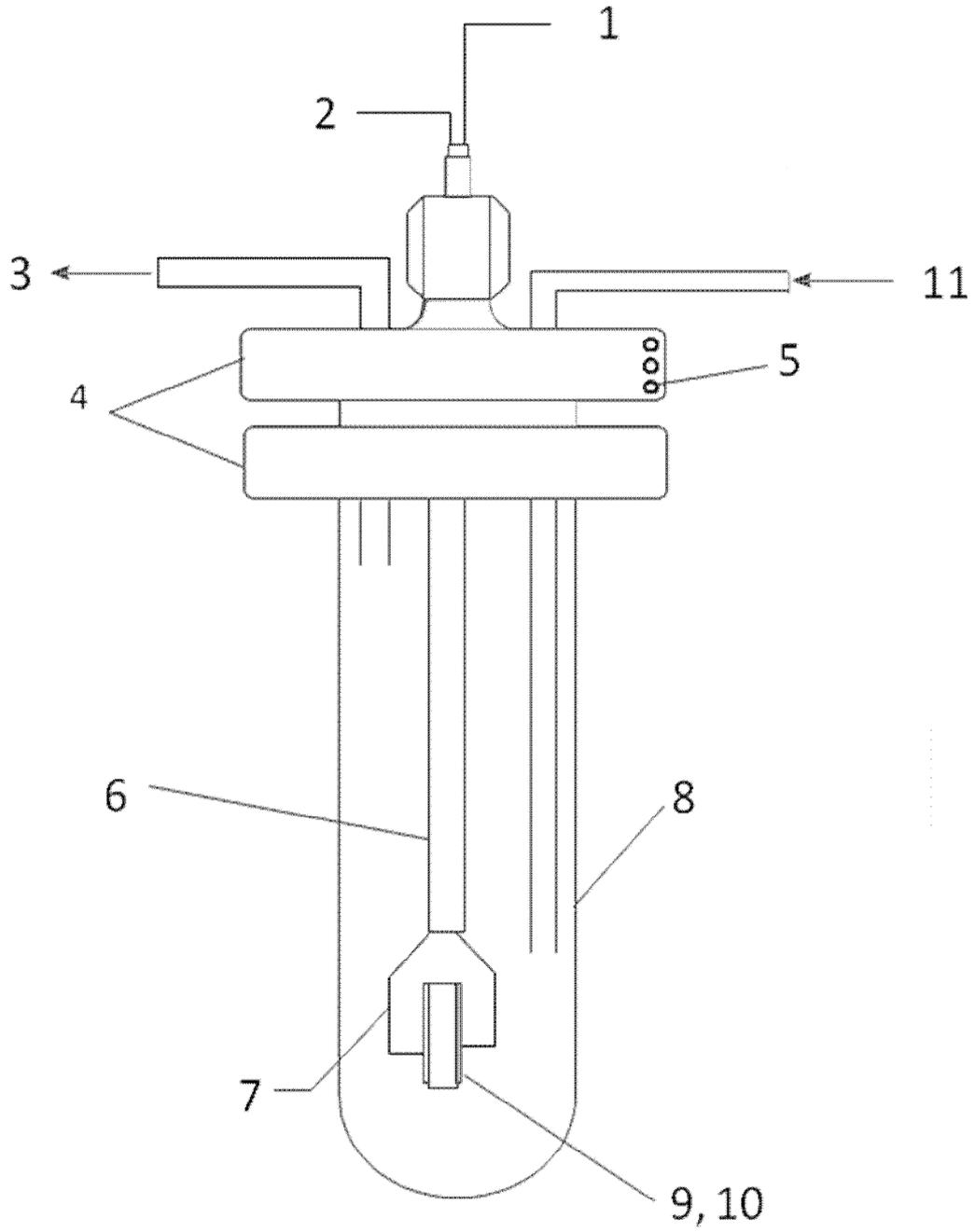


FIG. 2

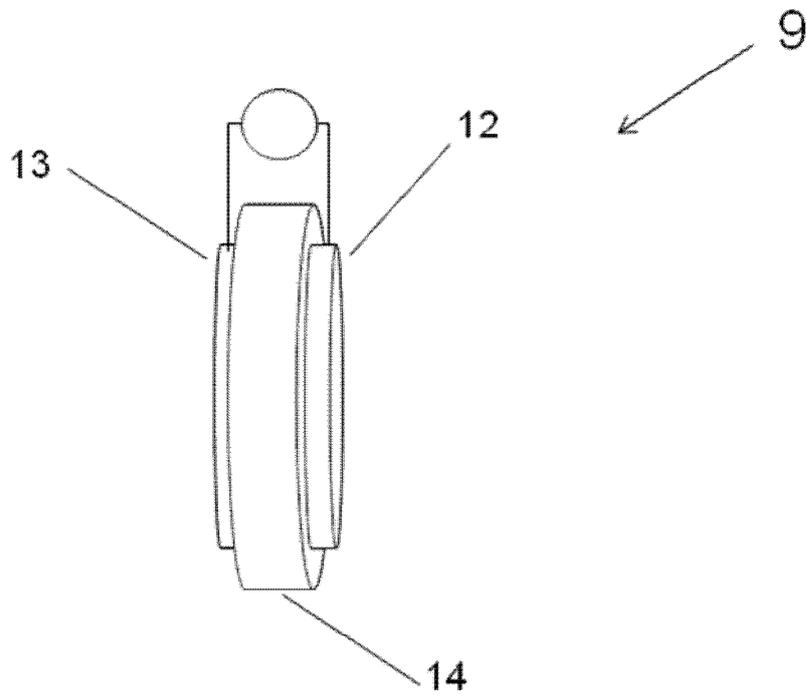


FIG. 3

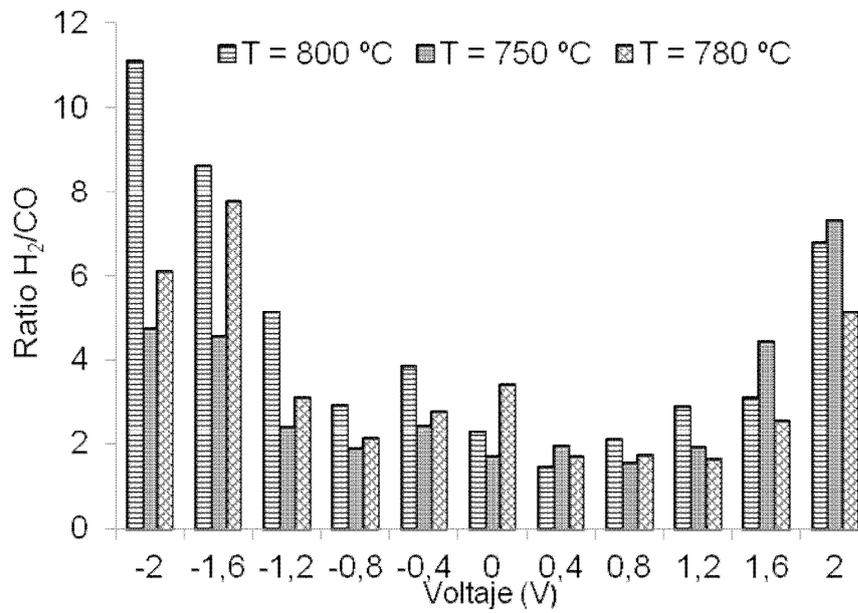


FIG. 4

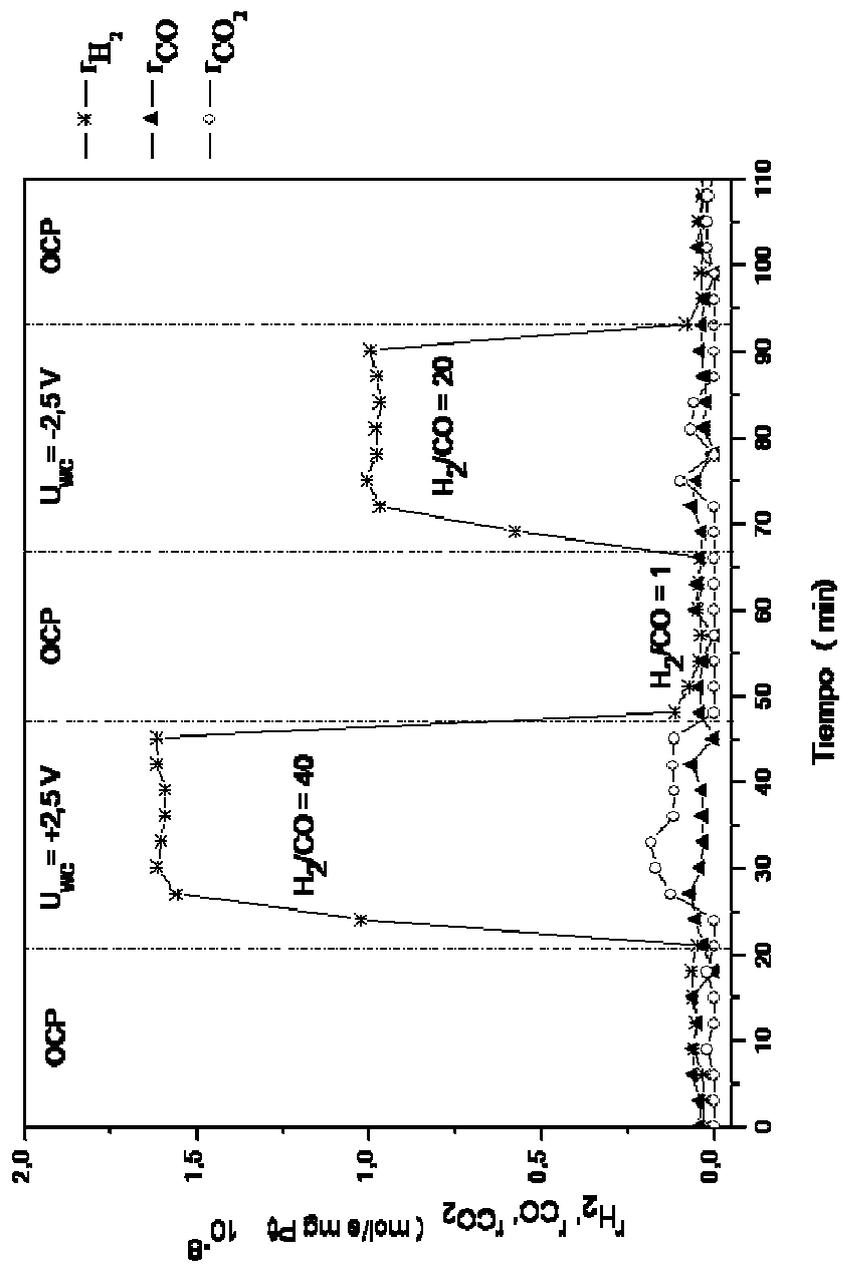


FIG. 5

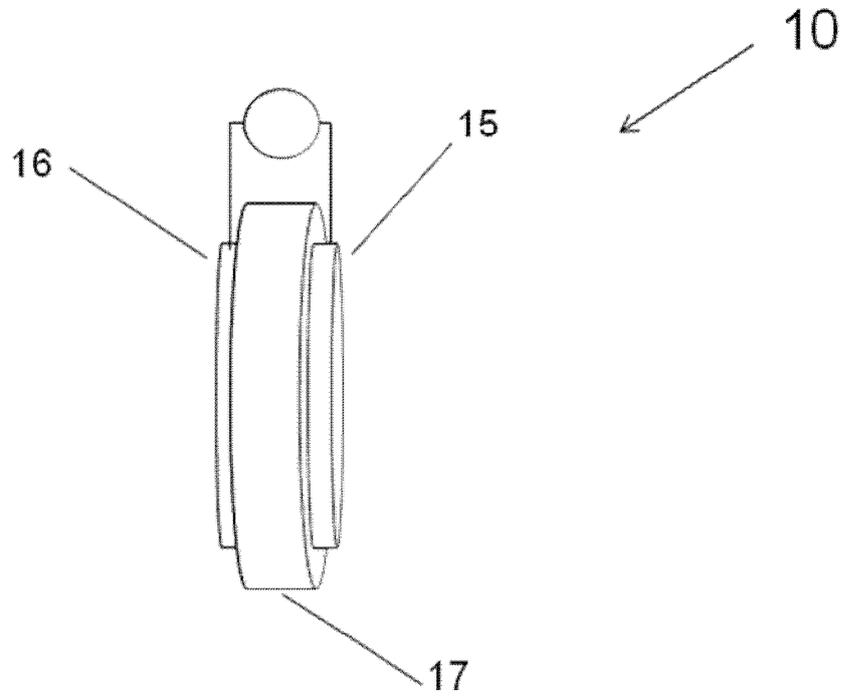


FIG. 6

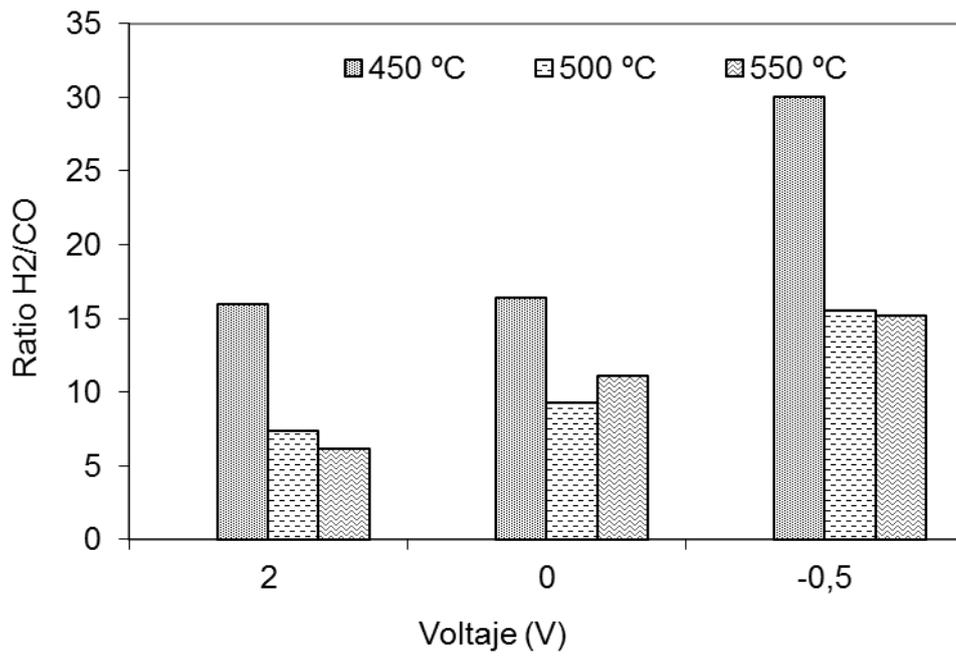
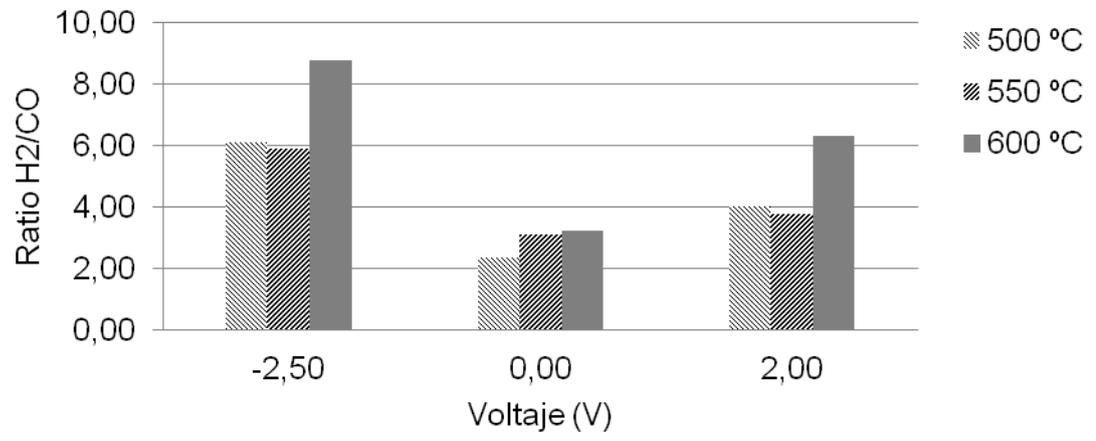


FIG. 7





②① N.º solicitud: 201330975

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.06.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 0311307 A2 (STANDARD OIL CO OHIO) 12.04.1989, página 3, líneas 27-55; página 4, líneas 1-31; página 5, líneas 9-1; tabla I.	1-27
A	US 5714091 A (MAZANEC TERRY J et al.) 03.02.1998, columna 6, líneas 56-67; columna 7, líneas 1-20; columna 10, líneas 12-65.	1-27
A	EP 0875284 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 04.11.1998, página 3, líneas 38-56; página 4, líneas 50-58; página 8, línea 58; figura 1	1-27

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  
21.10.2014

Examinador  
I. González Balseyro

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B3/02** (2006.01)

**C01B3/36** (2006.01)

**C01B3/38** (2006.01)

**C25B1/04** (2006.01)

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

C01B, C25B

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, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.10.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-27	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-27	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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	EP 0311307 A2 (STANDARD OIL CO OHIO)	12.04.1989
D02	US 5714091 A (MAZANEC TERRY J et al.)	03.02.1998
D03	EP 0875284 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC)	04.11.1998

**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 procedimiento para producir gas de síntesis donde la alimentación se introduce en una celda electroquímica que se encuentra a 300-980°C y que contiene un conductor electrolítico sólido iónico al que se aplica un potencial.

El documento D01 divulga un proceso para la conversión electrocatalítica de hidrocarburos ligeros en gas de síntesis. Dicho procedimiento alimenta una corriente de metano y vapor de agua a una celda electroquímica que tiene un electrolito sólido donde una de sus caras se encuentra recubierta de un material adecuado para la reducción de oxígeno a iones oxígeno siendo éste el cátodo; la otra superficie del electrolito sólido se encuentra recubierta por un material que es el ánodo. Ambos recubrimientos se encuentran conectados externamente de manera que se les aplica un potencial de hasta 4V. La temperatura de operación de este proceso es de al menos 1000°C y por lo tanto superior a la indicada en la reivindicación 1 de la solicitud. (Ver pág. 3, líneas 27-55; pág. 4, líneas 1-31; pág. 5, líneas 9-1; tabla I).

El documento D02 divulga un proceso de obtención de gas de síntesis a partir de una corriente de metano y vapor de agua donde dicha corriente es alimentada a un reactor electroquímico que tiene una membrana formada por un electrolito sólido iónico, siendo la temperatura de operación del proceso 550-950°C. En este proceso no se aplica un potencial tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud. (Ver columna 6, líneas 56-67; columna 7, líneas 1-20; columna 10, líneas 12-65).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de gas de síntesis mediante oxidación parcial y reformado con vapor de una mezcla de metano y vapor de agua, donde se utiliza una membrana formada por un electrolito sólido iónico. (Ver pág. 3, líneas 38-56; pág. 4, líneas 50-58; pág. 8, línea 58; fig. 1). En este documento no se menciona la temperatura de operación ni se contempla la posibilidad de aplicar un potencial tal y como indica la reivindicación 1 de la solicitud.

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento para producir gas de síntesis tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud, generando oxígeno in-situ mediante electrolisis y controlando el ratio H<sub>2</sub>/CO gracias a la regulación de la intensidad de voltaje aplicada.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-27 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.