

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 078**

51 Int. Cl.:

**B01J 37/18** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**B01J 23/89** (2006.01)

**C01B 3/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2010 PCT/ES2010/070034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11089279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2010 E 10707061 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2527292**

54 Título: **Catalizadores para el reformado oxidativo de alcoholes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2017**

73 Titular/es:

**ACCIONA BIOCMBUSTIBLES, S.A. (100.0%)**  
**Avda. Ciudad de la Innovación 5**  
**31621 Sarriguren (Navarra), ES**

72 Inventor/es:

**CARRILERO BORBUJO, ISABEL;**  
**GUELBENZU MICHELENA, EUGENIO;**  
**HOMS MARTÍ, NARCISO;**  
**RAMÍREZ DE LA PISCINA MILLÁN, PILAR y**  
**ARGUDO MOYA, MARCO ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 608 078 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Catalizadores para el reformado oxidativo de alcoholes

- 5 La presente invención se refiere a catalizadores útiles para reacciones de reformado o síntesis de alcoholes superiores, y en particular para el reformado oxidativo de alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol y glicerol, por lo que pertenece al campo de la invención de catalizadores metálicos que operan en fase heterogénea.

**Estado de la técnica anterior**

- 10 El aumento constante de la demanda de energía, así como el aumento de los precios del petróleo y el agotamiento de sus reservas, ha supuesto que sea crucial la obtención de combustibles y productos químicos a partir de fuentes renovables.

- 15 El uso de combustibles derivados de biomasa contribuye a reducir la dependencia del petróleo, la mejora de la calidad del aire y la mitigación de los efectos del calentamiento global mediante la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como la mejora de las economías agrarias.

- 20 Para que la producción de biomasa, bioalcoholes y el biodiesel sea aún más competitiva, es conveniente volver a utilizar sus subproductos y una manera de hacerlo es mediante la producción de hidrógeno a partir de ellos.

- 25 El hidrógeno se utiliza como materia prima en múltiples síntesis químicas, tales como la fabricación de fertilizantes, el recocido de metales, la producción de materiales electrónicos, vitaminas, productos cosméticos, jabones, lubricantes o en la industria alimentaria. El hidrógeno también es un vector de energía que se puede utilizar para el almacenamiento o la transmisión de energía. Es particularmente interesante para el almacenamiento de la energía producida a partir de fuentes renovables, ya que ayuda a su gestión.

- 30 El hidrógeno es un combustible muy versátil que se puede ser almacenar y transportar en recipientes a presión o mediante gasoductos hasta su lugar de utilización. Se prevé que en un futuro próximo, con la implementación de la tecnología de células de combustible, el hidrógeno se utilice en usos de vehículos nacionales y a motor como combustible muy limpio, ya que no produce CO<sub>2</sub> y esta tecnología es muy eficiente en energía.

- 35 Cuando el hidrógeno se produce a partir de fuentes renovables como subproductos de biomasa, bioalcoholes o biodiesel es un sustituto limpio de los combustibles fósiles. En el caso específico del biodiesel, que actualmente se produce por medio de la transesterificación de aceites vegetales. Uno de los mayores inconvenientes de este método es que por cada tonelada de biodiesel producido se producen alrededor de 100 kg de glicerol, lo que reduce el rendimiento económico del proceso. El uso de este subproducto mediante su transformación en hidrógeno mejora sustancialmente dicho rendimiento.

- 40 La transformación de glicerol a hidrógeno se ha descrito utilizando catalizadores de platino muy costosos. Más recientemente, se han descrito catalizadores eficaces de metales no preciosos. Los procesos descritos se llevan a cabo a alta temperatura, por ejemplo, con catalizadores de Ni como se describe en Energy & Fuels, 21 (2007) 3459-3504 a una temperatura de aproximadamente 800 °C, generando hidrógeno y dióxido de carbono con un catalizador comercial. Aunque en ensayos de laboratorio se obtuvieron rendimientos por encima del 65 % de hidrógeno del máximo teórico esperado, el proceso fue analizado en tiempos de reacción cortos y tiene algunos inconvenientes para su escalado industrial tal como las altas temperaturas necesarias.

- 50 En el International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2367-2373 también se describen catalizadores de Ir, Co y Ni soportados en cerio para las reacciones de producción de hidrógeno a partir de reacciones de reformado con vapor de glicerol y etanol, en las que se usan relaciones de glicerol/agua de 2/18 molar. También se describe el efecto del metal activo, encontrando que el Ir es el mejor, y el efecto de la temperatura de reacción en la selectividad hacia el hidrógeno (S(H<sub>2</sub>)) y el % de conversión de los reactivos. Los catalizadores a base de Ni soportados sobre MgO, CeO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> para las reacciones de producción de hidrógeno a partir de reacciones de reformado de vapor de glicerol se estudian en Renewable Energy, 33 (2008) 1097-1100. También se describe el efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad hacia el hidrógeno (S(H<sub>2</sub>)) y el % de conversión del glicerol. En ambos casos, las reacciones se llevan a cabo solo con vapor de agua, por lo que la temperatura de reacción necesaria es muy alta, la cantidad de agua que se vaporiza es alta y la deposición de coque es abundante.

- 60 Se utilizan catalizadores a base de Pt soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> o MgO/ZrO<sub>2</sub> en un proceso en fase líquida y a temperatura baja, con el objetivo principal de obtener combustibles y productos químicos a partir de glicerol. El proceso se realiza manipulando líquidos y bajo presión. (Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3982-3985).

- 65 Se utilizan catalizadores de cobalto-rutenio sin platino para generar hidrógeno, como se desvela en la patente de Estados Unidos 2006280677 A1. Esta solicitud de patente describe un proceso para la producción de gas rico en hidrógeno a partir de CO y H<sub>2</sub>O (gas de síntesis) por la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Otro documento, la patente de Estados Unidos 2008265212 A1, desvela catalizadores a base de Rh y Ni, su fabricación y sus usos en el reformado con vapor y en el reformado oxidativo de vapor a partir de combustibles líquidos, tales como los combustibles de inyección, diésel y gasolina, a producto de gas de síntesis y/o hidrógeno. El catalizador contiene un metal muy costoso (Rh) y el proceso utiliza combustibles fósiles.

5 La patente de Estados Unidos 2004014600 A1 desvela un proceso de reformado de hidrocarburo convencional usando un catalizador bimetálico, que comprende al menos un metal del grupo de platino y al menos otro metal seleccionado entre cobalto y/o níquel, para obtener hidrógeno y/o gas de síntesis.

10 Y otro documento, la patente de Estados Unidos 2006216227 A1, desvela catalizadores de níquel y/o de cobre sobre un soporte de cerio/circonio para la producción de hidrógeno a partir de la reacción de desplazamiento de vapor de agua y otro catalizador para el reformado con dióxido de carbono de combustibles fósiles que contienen hidrocarburos.

15 La producción de hidrógeno a partir de reformado con vapor de bioetanol a partir de catalizadores de Cu/Ni/K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se describe en la International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 665-668.

### Descripción de la invención

20 La presente invención se refiere a procesos para el reformado oxidativo de alcoholes catalizados por catalizadores metálicos sobre un soporte de óxido que se pueden llevar a cabo a temperaturas inferiores a 500 °C, mostrando además un alto índice de conversión, pero manteniendo una gran selectividad en términos de distribución del producto. Preferentemente, el material de partida utilizada en los procesos es el glicerol.

25 Además, otro objeto de la presente invención se refiere a catalizadores específicos que son útiles para dichos procesos. Estos catalizadores muestran muchas ventajas sobre todo cuando se utilizan en procesos de reformado oxidativo o en la síntesis de alcoholes superiores. Por ejemplo, son auto-regeneradores, son a base de metales no nobles y no requieren Pt, de modo que se obtienen excelentes resultados. Usan Ru, y en algunas realizaciones específicas se ha logrado disminuir su contenido en al menos un 0,25 % en peso, disminuyendo así el coste del catalizador. Son activos a temperaturas inferiores a 375 °C. Los catalizadores de la invención se pueden activar de forma continua, lo que les permite operar continuamente observando apenas el fenómeno de desactivación en los tiempos de reacción, que en algunos casos se han extendido durante varias semanas. Son capaces de regenerarse por sí mismos mediante ciclos continuos de procesos de reacción/activación. Funcionan de forma estable con ciclos de reacción/reactivación y no presentan desactivación significativa durante el tiempo que duran los ensayos (35 horas). Además, los catalizadores de la invención comprenden un metal M que es Co y/o Ni. La elección del metal M hace que sea posible diferenciar los productos obtenidos. Por ejemplo, los catalizadores de la serie Co-Ru a 375 °C tienen una conversión de reactivo del 100 % en las condiciones de reacción estudiadas. La selectividad de  $\text{H}_2$  ( $\text{S}(\text{H}_2)$ ) normalmente se encuentra en un intervalo de entre el 40 y el 45 %, lo que representa un rendimiento de entre el 56 y el 63 % de hidrógeno para estos sistemas. En todos los casos, normalmente se genera CO (entre el 0,5 y el 3 % de selectividad). Los catalizadores de la serie Ni-Ru a 375 °C tienen menos selectividad de  $\text{H}_2$  ( $\text{S}(\text{H}_2)$ ) que sus homólogos de la serie de Co-Ru, debido principalmente a la formación de metano, que permite elegir entre catalizadores que producen gas con un alto contenido de  $\text{H}_2$ , o con un contenido de  $\text{H}_2$  contenido pero mezclado con  $\text{CH}_4$ . Son capaces de trabajar con materias primas industriales, y, en particular, con el excedente de bioetanol y glicerol en la producción de biodiesel. Pueden trabajar directamente con aire en lugar de oxígeno, evitando así la necesidad de una planta de licuefacción de aire adicional para producir oxígeno.

Por lo tanto, el primer aspecto de la presente invención es un proceso para la oxidación de alcoholes de reformado de acuerdo con la reivindicación 1.

50 Otro aspecto de la presente invención es un catalizador de acuerdo con la reivindicación 6.

Finalmente, los catalizadores presentan un comportamiento excelente en los procesos de reformado o síntesis de alcoholes superiores, por lo que un cuarto aspecto es el uso de los catalizadores para dichos procesos.

### 55 Breve descripción de las figuras

Las cifras muestran, por representación gráfica, el comportamiento catalítico de diferentes catalizadores con el tiempo de reacción a una temperatura fija, o contemplando un ciclo de histéresis para poder analizar con mayor detalle los perfiles de distribución de los productos obtenidos y la estabilidad de estos sistemas.

60 La Figura 6 muestra el comportamiento catalítico del catalizador  $\text{Co}_{8,84}\text{Ru}_{0,25}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  1,19 % K (Ejemplo 3) analizado durante aproximadamente 120 horas en las condiciones de reacción indicadas.  $T = 375$  °C de la mezcla de líquido A (alcohol/agua (molar) = 1/4; V/C = 2). Caudal de  $\text{O}_2 = 0,66$  ml/min, caudal de He = 29,65 ml/min, caudal de la mezcla de líquido = 0,007 ml/min. Cada 2 h, período de activación de 30 minutos bajo un caudal de  $\text{O}_2 = 10$  ml/min y caudal de He = 29,65 ml/min. La Figura 6 a) muestra los valores de conversión y distribución de los productos mayoritarios, y la Figura 6 b), con mayor detalle, la selectividad hacia el subproducto CO. Es posible

verificar la alta estabilidad del catalizador y la producción muy baja de CO.

La Figura 7 muestra los resultados correspondientes al análisis del catalizador Ni<sub>6,99</sub>Ru<sub>0,23</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 0,83 % K (Ejemplo 8). Es posible verificar la alta estabilidad del catalizador y la producción muy baja de CO. T = 375 °C de la mezcla de líquido A (alcohol/agua (molar) = 1/4; V/C = 2). Caudal de O<sub>2</sub> = 0,66 ml/min, caudal de He = 29,65 ml/min, caudal de la mezcla de líquido = 0,007 ml/min. Cada 2 h, período de activación de 30 minutos bajo un caudal de O<sub>2</sub> = 10 ml/min y caudal de He = 29,65 ml/min. a) datos de conversión y selectividad para los productos mayoritarios (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>); b) datos de selectividad para el CO; es posible verificar la muy baja producción de CO.

## 10 Descripción detallada de la invención

Para aumentar la estabilidad de los catalizadores y evitar su desactivación, es posible introducir un metal alcalino seleccionado entre litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y cualquiera de sus combinaciones. Este parámetro ha sido verificado en el laboratorio estudiando la reproducibilidad del comportamiento catalítico en función de la temperatura mediante el uso de ciclos de histéresis en la reacción, lo que demuestra la alta estabilidad de los catalizadores.

El proceso muestra excelentes resultados y robustez incluso con catalizadores que comprenden bajas relaciones de Ru, por lo que el catalizador comprende preferentemente entre el 0,005 y el 1 % en peso de Ru, más preferentemente entre el 0,01 % y el 0,5 %, y aún más preferentemente entre el 0,025 % y el 0,20 %. Con respecto a M, el contenido se encuentra entre el 4 % y el 10 % en peso. El bajo contenido de metales de transición, y en particular de Ru, es de vital importancia para la viabilidad económica del proceso. El catalizador comprende entre el 0,01 % y el 2 % en peso de Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones, más preferentemente entre el 0,10 % y el 1,5 % en peso.

La composición del catalizador para su uso en procesos de reformado oxidativo no se limita a lo anterior, sino que puede comprender otros metales, tales como, por ejemplo, cobre (Cu). El cobre permite una mejor iniciación del proceso en comparación con catalizadores similares sin cobre. Se aumenta aún más la reproducibilidad, la estabilidad y el rendimiento del ciclo en tiempos de reacción bajos. La cantidad de Cu en principio no está limitada, pero preferentemente varía entre el 0,05 y el 4 % en peso de Cu, preferentemente entre el 0,1 y el 1 % en peso.

Los catalizadores de la invención hacen posible trabajar en condiciones de temperaturas muy suaves, lo que significa un considerable ahorro de energía. Por ejemplo, la etapa de reformado oxidativo se puede llevar a cabo a una temperatura inferior a 500 °C, preferentemente entre 300 y 450 °C, y más preferentemente entre 350 y 400 °C.

Otras ventajas asociadas a la invención es la relación de partida de vapor/carbono (V/C), que puede ser inferior a 6, y la relación de V/C puede ser incluso inferior a 4. A pesar de utilizar relaciones de V/C tan bajas, sorprendentemente, no se produce C (depósitos de carbono), se produce muy poco CO y el contenido de S(H<sub>2</sub>) es muy alto. Además, la cantidad de agua a vaporizar es menor, con el consiguiente coste de energía más bajo. Esto también aumenta la facilidad de transporte, ya que se necesitan receptáculos contenedores de menor tamaño.

El proceso es muy versátil y robusto, lo que significa que son útiles para el reformado oxidativo de multitud de alcoholes. Por ejemplo, los alcoholes de partida se pueden seleccionar a partir de glicerol, etanol, etilenglicol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanodiol y cualquiera de sus combinaciones. El proceso aún permite el reformado oxidativo de materias primas industriales, y, en particular, con el excedente de bioetanol y glicerol a partir de la producción de biodiesel.

Otra de las ventajas asociadas a la presente reacción es que la reacción se puede llevar a cabo en un reactor de lecho fijo, que es un tipo de reactor común, fácil de usar y altamente disponible en la industria.

Como se ha indicado, otro aspecto de la invención hace referencia a catalizadores útiles en los procesos de reformado oxidativo. Una característica de los catalizadores de la invención es que la cantidad de Ru se puede reducir sin pérdida de actividad. Por ejemplo, los catalizadores de la invención comprenden entre el 0,005 y el 1 % en peso de Ru, preferentemente entre el 0,01 % y el 0,5 %, y más preferentemente entre el 0,025 % y el 0,20 %.

Los catalizadores de la serie Co-Ru a 375 °C tienen una conversión de reactivo del 100 % en las condiciones de reacción estudiadas. La selectividad de H<sub>2</sub> (S(H<sub>2</sub>)) se encuentra en un intervalo entre el 40 y el 45 %, lo que representa un rendimiento de entre el 56 % y el 63 % de hidrógeno para estos sistemas. Normalmente, se genera CO (entre el 0,5 % y el 3 % de selectividad). Preferentemente, el contenido de Co se encuentra a una concentración de entre el 3 % y el 10 % en peso respecto al total del catalizador.

Los catalizadores de la serie Ni-Ru a 375 °C tienen menos selectividad de H<sub>2</sub> (S(H<sub>2</sub>)) que sus homólogos de la serie de Co-Ru, debido principalmente a la formación de metano, que hace que sea posible elegir entre los catalizadores que producen gas con alto contenido de H<sub>2</sub> o gas con alto contenido de H<sub>2</sub> mezclado con CH<sub>4</sub>. Preferentemente, el Ni se encuentra a una concentración de entre el 3 % y el 10 % en peso respecto al total del catalizador.

La cantidad de metal alcalino por lo general es baja, entre el 0,01 % y el 2 % en peso, incluso más preferentemente entre el 0,10 % y el 1,5 %. En una realización particular comprende entre el 0,80 % y el 1,20 % en peso de Li, Na, K, Rb, Cs y cualquiera de sus combinaciones. Con respecto a los metales alcalinos preferidos, estos son el Na, el K o cualquiera de sus combinaciones, y siendo el más preferido el K.

5 Los soportes de óxido útiles para este tipo de catalizadores son conocidos en el estado de la técnica (Chemical Communications, 2001 (7) 641-642). Es habitual el uso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{MgO-ZrO}_2$ , zeolita, itrio, óxido de zinc, titanio, sílice, lantano o sus mezclas como soporte de óxido. Los más preferidos son el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Los mejores resultados se han obtenido con  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . La cantidad de soporte de óxido puede ser superior  
10 al 50 % en peso respecto al total del catalizador, preferentemente es de al menos el 80 % en peso.

Como ya se ha mencionado, en el primer aspecto, la presencia de otros metales puede mejorar las propiedades del catalizador. Por ejemplo, en caso de que el catalizador contenga Cu, el cobre permite una mejor iniciación del proceso en comparación con catalizadores similares sin cobre. También aumenta la reproducibilidad, la estabilidad y  
15 el rendimiento del ciclo a tiempos de reacción bajos. La cantidad de cobre puede variar entre el 0,05 y el 4 % en peso de Cu, preferentemente entre el 0,1 y el 1 % en peso.

Los catalizadores de la presente invención se pueden obtener por procesos conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo por calcinación del soporte de óxido impregnado con un compuesto, preferentemente una sal, que comprende Ru; un compuesto, preferentemente una sal, que comprende M; y un compuesto, preferentemente una sal, que comprende Li, Na, K, Rb, Cs y cualquiera de sus combinaciones (Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2459-2467). En el caso de catalizadores que comprenden Cu, el proceso sería idéntico pero con la diferencia de que el soporte de óxido también se impregna con un compuesto, preferentemente una sal, que comprende Cu. El soporte de óxido impregnado generalmente se prepara por impregnación de una o varias soluciones precursoras que comprenden los compuestos de metal. Una característica de los catalizadores de la presente invención es que se pueden utilizar directamente después de la calcinación sin etapas adicionales.

Los compuestos que contienen Ru útiles para la impregnación del soporte de óxido pueden ser cloruro, nitrato, acetato, nitrosilo-nitrato y carbonilos de Ru como se menciona en Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2459-2467.

Los compuestos que contienen M útiles para la impregnación del soporte de óxido pueden ser cloruros, carbonatos, acetatos, nitratos y carbonilos, como se encuentra en las referencias indicadas en Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2459-2467.

Los compuestos que contienen Li, Na, K, Cs o cualquiera de sus combinaciones útiles para la impregnación del soporte de óxido pueden ser cloruros, nitratos, acetatos y carbonatos (véase Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2459-2467).

Los compuestos que contienen Cu útiles para la impregnación del soporte de óxido son cloruro, nitrato, acetato y carbonato.

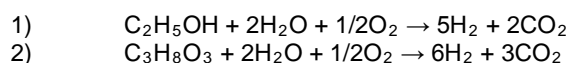
El soporte de óxido impregnado se puede calcinar a una temperatura entre 150 y 700 °C (Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2459-2467). Preferentemente, la temperatura de calcinación está comprendida entre 300 y 600 °C.

45 En una realización preferida, el catalizador se reduce. El método de reducción puede consistir en una corriente de  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , siendo posible que el  $\text{H}_2$  sea puro, a una temperatura entre 200-500 °C. Preferentemente, en dicho método la relación de  $\text{H}_2:\text{Ar}$  puede variar entre 1:0 y 1:100, preferentemente es de 1:2. Preferentemente, la reducción se lleva a cabo a una temperatura entre 350 y 450 °C.

50 Los catalizadores se pueden pasivar para mejorar su manejo, pero sin perder actividad. La pasivación se puede llevar a cabo con una corriente de  $\text{O}_2$  entre 0,5 y 2 bares (50-200 kPa), preferentemente entre 0 y 50 °C. Este proceso también se puede llevar a cabo con una corriente muy diluida del 0,5 al 10 % en volumen de  $\text{O}_2$  en un gas inerte (por ejemplo Ar), siendo este un proceso habitual para facilitar la manipulación y el suministro de los catalizadores comerciales.

55 Las realizaciones preferidas del segundo aspecto también serían igualmente válidas para el tercer aspecto de la presente invención.

Como ya se ha comentado, los catalizadores de la invención son muy eficaces en el reformado oxidativo de alcoholes, en particular, mezclas de agua/etanol/glicerol:



65 Los catalizadores de la invención también son útiles para el reformado oxidativo de azúcares, alcoholes o de sus mezclas con agua. Los catalizadores de la invención, del segundo y tercer aspectos, evidentemente también son

útiles para los procesos del primer aspecto.

Los expertos en la técnica apreciarán que la presente invención se puede llevar a cabo dentro de un amplio margen de parámetros equivalentes, concentraciones y condiciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención y sin experimentaciones indebidas. Aunque la invención se ha descrito en relación a dichas realizaciones, se entiende que puede ser objeto de modificaciones adicionales. Este documento tiene como objetivo cubrir cualquier variante, uso o adaptación de la invención siguiendo los principios generales de la misma e incluyendo las variantes de la presente descripción, según lo dispuesto por las prácticas conocidas o habituales de la materia técnica a la que pertenece la invención.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto en la técnica y en ningún caso deben considerarse una limitación de la invención.

### A.- Preparación del catalizador:

#### Ejemplo A1

Para preparar un catalizador soportado de Co y Ru con K, se pesan 0,038 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de la sal comercial que contiene un 35-40 % de Ru, 1,974 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0,134 g de  $\text{KNO}_3$  y se disolvieron 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Por otra parte, se pesan 5,005 g de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  que están impregnados con la solución anterior. A continuación, el sólido húmedo se seca en el horno a 100 °C durante 24 h. A continuación, el sólido seco se calcina a 400 °C durante 6 h. A continuación se reduce bajo un caudal de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (1:2 en v/v) a 400 °C durante 4 h. El catalizador reducido se puede pasivar por tratamiento a temperatura ambiente durante 1,5 h con una corriente de aire/Ar con un porcentaje en volumen de oxígeno del 1,7 %.

#### Ejemplo A2

En otro caso, se prepara un catalizador soportado de Ni, Ru y Cu con K por impregnación de 5,006 g de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  con 3 ml de una solución acuosa recién preparada que contiene 0,037 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de la sal comercial que contiene del 35-40 % de Ru, 1,987g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,129 g de  $\text{KNO}_3$  y 0,047 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Los tratamientos de secado, calcinación y reducción fueron exactamente los mismos que los indicados en el otro ejemplo. El tratamiento de pasivación en este caso se llevó a cabo durante 1,5 h a temperatura ambiente con una corriente de aire en Ar que contenía el 1,9 % en volumen de oxígeno.

El análisis químico del sólido preparado se lleva a cabo por acoplamiento inductivo de plasma de una solución obtenida después de realizar los tratamientos analíticos necesarios. Los métodos de análisis, aunque conocidos, se han adaptado a los catalizadores desarrollados en la presente invención. Es necesario analizar los catalizadores sintetizados para comprobar que la síntesis haya tenido lugar correctamente. La caracterización de los catalizadores se puede llevar a cabo de manera convencional como se ha descrito (Journal of Catalysis 209 (2002) 306-317).

La Tabla 1 indica la composición química de los diferentes ejemplos que se presentan, expresados como porcentajes en peso de los diferentes elementos que forman el catalizador, el resto hasta el 100 % que corresponde al soporte ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ).

### Soporte de los catalizadores

El soporte seleccionado para la preparación de los catalizadores es un  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , que es uno en el que el catalizador mostró buenas cualidades. En particular, se utilizó un soporte comercial de la empresa MEL CHEMICALS, el  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  MELCAT XZO 802/1 (Ref.: 00/114/085KIA).

### B.- Reformado oxidativo de glicerol.

A continuación, a continuación se detalla un ejemplo práctico detallado de cómo se puede llevar a cabo el reformado oxidativo.

### Parámetros y condiciones generales de reacción

Los ensayos de reacción de reformado se han llevado a cabo en un aparato comercial de "referencia de microactividad" (PID Eng. & Tech. S.L.), a presión atmosférica y en el intervalo de temperatura de 350 °C a 500 °C. El sistema consta de un reactor de lecho fijo tubular (305 mm de largo, 9 mm de diámetro interno) de Hastelloy C-276 (Autoclave Engineers), calentado con horno eléctrico externo. El catalizador, reducido y pasivado como se ha indicado en los ejemplos de preparación, se coloca en el reactor en contacto directo con un termopar para medir la temperatura en el lecho catalítico. En los ensayos, se utilizaron entre 50 y 500 mg de catalizador, preferentemente entre 100 y 250 mg. El lecho catalítico normalmente se lleva hasta un volumen de 0,5 ml utilizando carburo de silicio

para ello como elemento de dispersión inerte. Los flujos de gas se introducen por controladores- medidores del caudal másico. Antes de iniciar la reacción, la temperatura del reactor se lleva al valor inicial deseado bajo una corriente de gas inerte (He, también puede ser otro, por ejemplo, argón). Los gases utilizados en el proceso son O<sub>2</sub> y He, que se utilizan como gases inertes, aunque también se pueden utilizar Ar o N<sub>2</sub> como gases inertes. Otra alternativa es el uso de solo aire, que ya incluye N<sub>2</sub>. La mezcla de líquido está formada por agua, y una mezcla de glicerol y etanol, con diferentes relaciones de componentes. La mezcla de alcoholes preferentemente contiene entre el 4 % y el 5 % en peso de glicerol y la mezcla de líquido total, normalmente entre el 30 % y el 45 % en volumen de etanol. Los experimentos se han realizado con relaciones de (vapor/carbono, V/C) de 2 o 3, para las que las relaciones molares de H<sub>2</sub>O/alcohol son de 4 o 6, respectivamente. La mezcla de líquido se introduce por una bomba de flujo pistón de entre 0,003 y 0,03 ml/min y se vaporiza y se mezcla con el gas antes de entrar al reactor. En los experimentos realizados, la relación molar de alcohol total en la mezcla de oxígeno también se ha mantenido a 2 y el índice espacial en cualquier caso es de aproximadamente 4500 h<sup>-1</sup>. El efluente se analizó continuamente mediante cromatografía de gases y los líquidos resultantes, en caso necesario, por cromatografía líquida (HPLC). La conversión de glicerol y etanol se calcula mediante su determinación antes y después de la reacción y se expresa como porcentaje de cada alcohol consumido en la reacción. En las condiciones utilizadas, la mayoría de los experimentos implican conversiones de la mezcla de alcohol del 100 %. Los valores de selectividad para cada producto en el efluente se calcularon como porcentaje molar de cada producto en el total, con la excepción del agua. Bajo las condiciones utilizadas, el valor máximo posible para llegar a la selectividad hacia el hidrógeno está cerca del 71 %. El proceso de regeneración se lleva a cabo de forma secuencial, sin detener el sistema, después de cada 2 horas bajo reacción. Para dicho fin, el suministro de líquido se detiene y solo se deja el caudal de gas (He (inerte)/O<sub>2</sub> o aire) durante 30 minutos.

### Mezclas de líquidos de los reactivo

25 - Mezcla de líquido A

Con una relación molar del total de alcohol/H<sub>2</sub>O de 1/4. Mantener una relación de vapor/carbono total de 2 y un porcentaje en peso de glicerol del 4,3 % en la mezcla de alcohol. Para esta relación molar, la composición de la alimentación de líquido de la reacción es del 1,65 % (p/p) de glicerol, 37,19 % (p/p) de etanol y 61,16 % (p/p) de H<sub>2</sub>O.

- Mezcla de líquido B

35 Con una relación molar del total de alcohol/H<sub>2</sub>O de 1/6. Mantener una relación de vapor/carbono total de 3 y un porcentaje en peso de glicerol del 4,3 % en la mezcla de alcohol. Para esta relación molar, la composición de la alimentación de líquido de la reacción es del 1,28 % (p/p) de glicerol, 28,84 % (p/p) de etanol y 69,88 % (p/p) de H<sub>2</sub>O.

40 El glicerol es proporcionado por UPS-grade Acciona Biofuels. El etanol es de grado HPLC absoluta, como con el H<sub>2</sub>O o suministrado por Acciona Biofuels procedente de una planta de bioetanol.

Los diferentes ejemplos se dan en la Tabla 1, proporcionando un resumen del comportamiento de un total de 23 catalizadores con diferentes composiciones. Cada ejemplo indica, aparte de algunos parámetros de reacción, tales como la temperatura y la mezcla de reacción líquida utilizada, los datos de conversión de alcohol y la distribución del producto, expresado como selectividad para los diferentes productos de interés. Los datos compilados en el presente documento corresponden a los valores medios determinados después de varios análisis a una temperatura determinada, y que también incluyen los valores determinados en el ciclo de histéresis. En todos los casos, las variaciones de los valores de selectividad observados son inferiores al 10 % del valor final que se expresa en la Tabla 1. Cuando los valores de conversión de alcohol no llegan al 100 %, se obtienen otra mayoría de subproductos tales como acetaldehído, acetona, etileno (que no aparecen en la tabla) cuya cantidad completa en estos casos equivale al 100 % en la distribución del producto. En el pie de tabla, se mencionan algunos aspectos relevantes a considerar para cada ejemplo. Finalmente, hay que indicar que, con el equipo utilizado, el análisis de CO tiene un límite de detección de aproximadamente 50 ppm. Los valores de selectividad en este caso se dan con un grado de certeza de ± 0,5 % dentro del intervalo de valores indicado.

55 Ensayos catalíticos

Tabla 1

Ej.	Composición de catalizador				Masa de catalizador (mg)	T (°C)	Mezcla de reacción <sup>1</sup>	Conv. (%)	Selectividades <sup>2</sup> (%)			
	Ru (%)	Co (%)	Ni (%)	K (%)					H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1c	3,25	8,30	-	0,92	102	375	A	100	40	1-2	14	45
2	0,71	8,52	-	1,10	103	375	A	100	40	1-2	9	50
3	0,25	8,84	-	1,19	105	375	A	100	40	1-2	9	50
4	0,08	8,66	-	1,06	100	375	A	85*	42	2-3	10	44
5	0,21	6,87	-	0,15	107	375	A	70*	40	3-4	4	50

Ej.	Composición de catalizador				Masa de catalizador (mg)	T (°C)	Mezcla de reacción <sup>1</sup>	Conv. (%)	Selectividades <sup>2</sup> (%)				
	Ru (%)	Co (%)	Ni (%)	K (%)					H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
6	1,42	-	6,41	0,81	104	375	A	100	30	0-1	20	50	
7	0,50	-	6,71	0,87	100	375	A	100	35	0-1	20	45	
8	0,23	-	6,99	0,83	105	375	A	100	33	0-1	20	46	
9	0,08	-	6,63	0,78	108	375	A	100	35	0-1	20	45	
10	0,08	8,66	-	1,06	150	375	A	95*	45	1-2	5	47	
11	0,21	6,87	-	0,15	253	375	A	100	43	2-3	10	45	
12	0,08	-	6,63	0,78	121	375	A	100	35	0-1	25	40	
						400	A	100	40	1-2	19	40	
						450	A	100	45	2-3	8	45	
						500	A	100	48	5-6	5	42	
13	0,08	-	6,63	0,78	121	375	B	100	40	0-1	12	48	
						400	B	100	40	0-1	10	50	
						450	B	100	45	1-2	9	45	
						500	B	100	50	3-4	2	45	
14	0,08	8,66	-	1,06	250	350	B	90*	45	1-2	5	46	
						375	B	100	47	1-2	4	48	
						400	B	100	50	1-2	4	45	
						450	B	100	48	2-3	5	45	
						500	B	100	50	2-3	3	45	
15c	-	6,73	-	0,90	104	375	A	55*	30	1-2	1	60	
16c	-	-	6,98	0,93	107	375	A	45*	35	2-3	1	55	
17c <sup>i</sup>	0,26	-	-	0,86		263	450	B	100	59	1-2	9	31
							500	B	100	62	3-4	6	29
18	0,06	3,45	3,20	0,90		260	375	B	100	58	1-2	10	31
							400	B	100	59	1-2	9	31
							450	B	100	59	1-2	9	31
19c <sup>ii</sup>	0,05	-	6,24	-		260	375	B	100	45	0-1	20	35
							400	B	100	48	1-2	19	32
							450	B	100	56	1-2	12	31
							500	B	100	62	3-4	7	28
20	0,07	-	7,11	0,84	0,25	203	375	B	100	42	0-1	19	39
							400	B	100	44	1-2	17	38
							450	B	100	52	1-2	12	35
							500	B	100	58	3-4	7	32
21	0,20	7,33	-	0,85	0,24	207	400	B	100	45	1-2	19	35
							450	B	100	55	1-2	10	34
							500	B	100	58	3-4	6	33
22 <sup>iii</sup>	0,04	3,43	3,21	0,86	0,26	263	400	B	100	54	0-1	11	35
							450	B	100	59	1-2	8	32
							500	B	100	63	3-4	6	28
23c <sup>iv</sup>		3,49	3,23	0,79		264	450	B	100	58	2-3	6	34
								500	B	100	60	4-5	4

1) A: mezcla de reacción de alcohol/agua = 1/4 (molar), V/C = 2; B: mezcla de reacción de alcohol/agua = 1/6 (molar), V/C = 3.

2) Los valores de selectividad de CO están en los intervalos indicados con un grado de certeza del ± 0,5 %  
 (\*) En estos casos aparecen subproductos tales como el acetaldehído, la acetona, el etileno (no indicado) (conversión incompleta del alcohol) en cantidades variables hasta completar el 100 % en la distribución del producto obtenido.

<sup>i</sup> Este catalizador no se activa hasta superar los 400 °C, además de sufrir desactivación.

<sup>ii</sup> La falta de potasio en este catalizador significa que los ciclos de histéresis no son tan reproducibles; los valores presentados en el presente documento son la media de todo el ciclo. Finalmente, este catalizador se desactiva.

<sup>iii</sup> este catalizador multicomponente (Co y Ni) que contiene Cu produce un catalizador con una mejor iniciación del proceso, cuando se compara con el catalizador del ejemplo 18 (hay que indicar que no se han dado los datos a 375 °C, como en el ciclo, en el turno, la conversión no era completa a esa temperatura, o, en otras palabras, se produjo la desactivación), por lo tanto, una mejor iniciación pero solo operativa con alta estabilidad hasta 400 °C

<sup>iv</sup> este catalizador no muestra la conversión total hasta 450 °C;

Los Ejemplos 1c, 15c, 16c, 17c, 19c, y 23c son ejemplos comparativos y no dentro del alcance de la protección.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el reformado oxidativo de alcoholes, **caracterizado por que** comprende un catalizador que comprende: un soporte de óxido; entre el 0,001 % y el 3 % en peso de rutenio (Ru), entre el 4 % y el 10 % en peso de un metal M, siendo M un metal seleccionado entre cobalto (Co), níquel (Ni) y cualquiera de sus combinaciones, y entre el 0,01 % y el 2 % en peso de litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) o cualquiera de sus combinaciones.
2. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador comprende entre el 0,005 y el 1 % en peso de Ru, preferentemente entre el 0,01 % y el 0,5 %, y más preferentemente entre el 0,025 % y el 0,20 %.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador comprende entre el 0,10 % y el 1,5 % en peso de Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador comprende cobre (Cu), preferentemente entre el 0,05 y el 4 % en peso de Cu, más preferentemente entre el 0,1 y el 1 % en peso.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los alcoholes se seleccionan entre glicerol, etanol, etilenglicol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanodiol y cualquiera de sus combinaciones.
6. Un catalizador que comprende un soporte de óxido; entre el 0,001 % y el 3 % en peso de rutenio (Ru); menos del 30 % en peso de un metal M, siendo M un metal seleccionado entre cobalto (Co), níquel (Ni) y cualquiera de sus combinaciones; donde el contenido de Co se encuentra a una concentración de entre el 3 % y el 10 % en peso respecto al total del catalizador y/o en el que el contenido de Ni se encuentra a una concentración de entre el 3 % y el 10 % en peso respecto al total del catalizador; y entre el 0,01 % y el 2 % en peso de metal alcalino seleccionado entre litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y cualquiera de sus combinaciones; en el que el soporte de óxido es  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .
7. El catalizador de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** comprende entre el 0,005 y el 1 % en peso de Ru, preferentemente entre el 0,01 % y el 0,5 %, y más preferentemente entre el 0,025 % y el 0,20 %.
8. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado por que** comprende entre el 0,10 % y el 1,5 % en peso de Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones.
9. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado por que** comprende Na, K o cualquiera de sus combinaciones, que comprende preferentemente K.
10. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado por que** comprende Cu, preferentemente entre el 0,05 y el 4 % en peso de Cu, más preferentemente entre el 0,1 y el 1 % en peso.
11. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado por que** comprende: entre el 0,005 y el 1 % de Ru; entre el 4 % y el 10 % de M; y entre el 0,01 % y el 2 % en peso de al menos un metal alcalino seleccionado entre Li, Na, K, Rb, Cs y cualquiera de sus combinaciones; y está soportado sobre  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .
12. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado por que:** está soportado sobre  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ; y comprende entre el 0,005 % y el 1 % de Ru; entre el 4 % y el 10 % de M; y entre el 0,01 % y el 2 % en peso de al menos un metal alcalino seleccionado entre Li, Na, K, Rb, Cs y cualquiera de sus combinaciones.
13. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado por que** comprende: entre el 0,005 % y el 1 % de Ru; entre el 4 % y el 10 % de M; entre el 0,01 % y el 2 % en peso de al menos un metal alcalino seleccionado entre Li, Na, K, Rb, Cs y cualquiera de sus combinaciones; entre el 0,05 y el 4 % de Cu; y está soportado sobre  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .
14. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizado por que** comprende entre el 0,025 % y el 0,50 % de Ru; menos del 30 % de M; entre el 0,01 % y el 2 % en peso de al menos un metal alcalino seleccionado entre Li, Na, K, Rb, Cs y cualquiera de sus combinaciones; y al menos el 50 % de soporte de óxido.
15. Uso del catalizador descrito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 en un proceso de reformado o síntesis de alcoholes superiores, preferentemente de reformado oxidativo.
16. El uso de acuerdo con la reivindicación anterior para el reformado oxidativo de azúcares, alcoholes o de sus mezclas con agua.

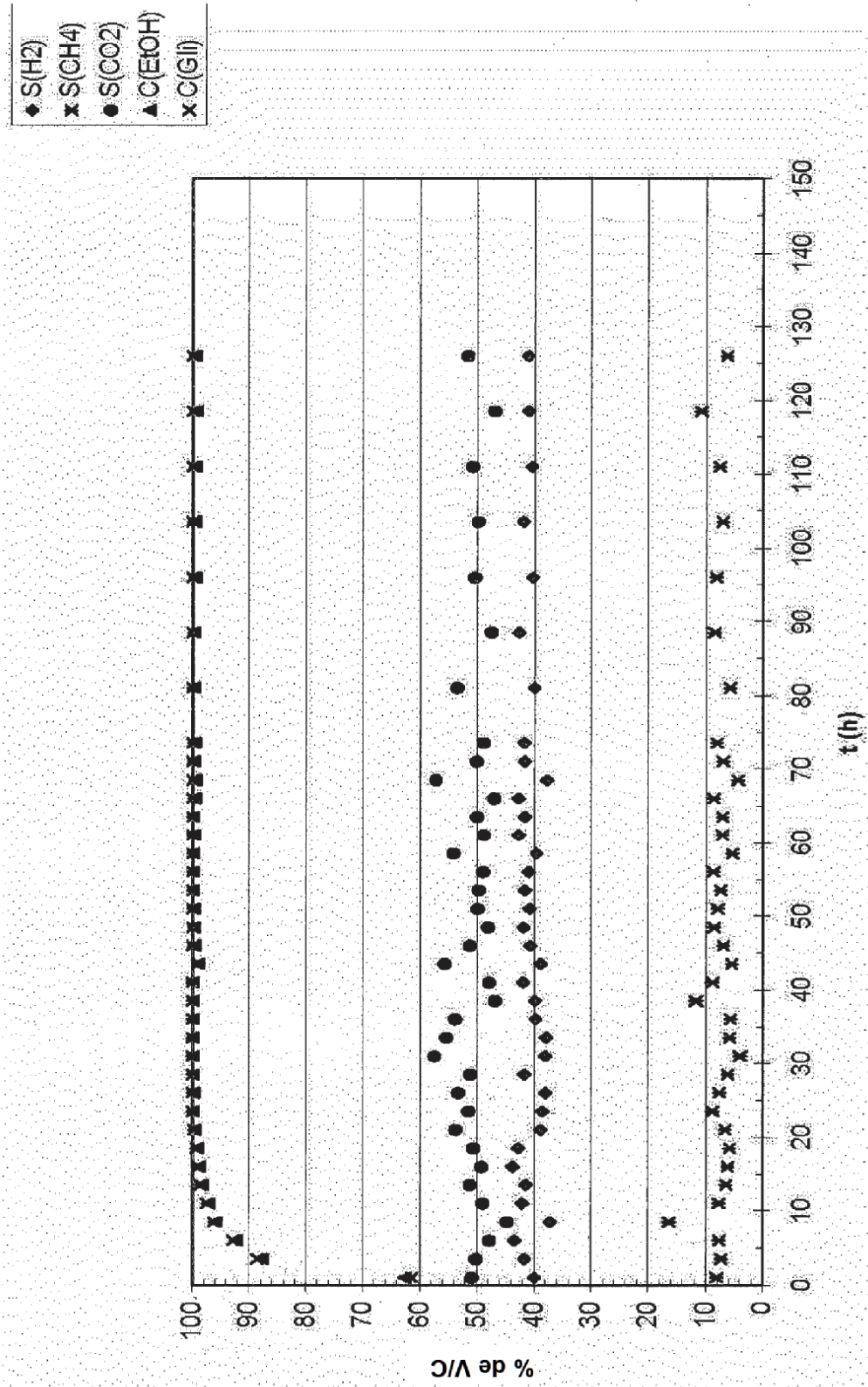


FIG. 6A

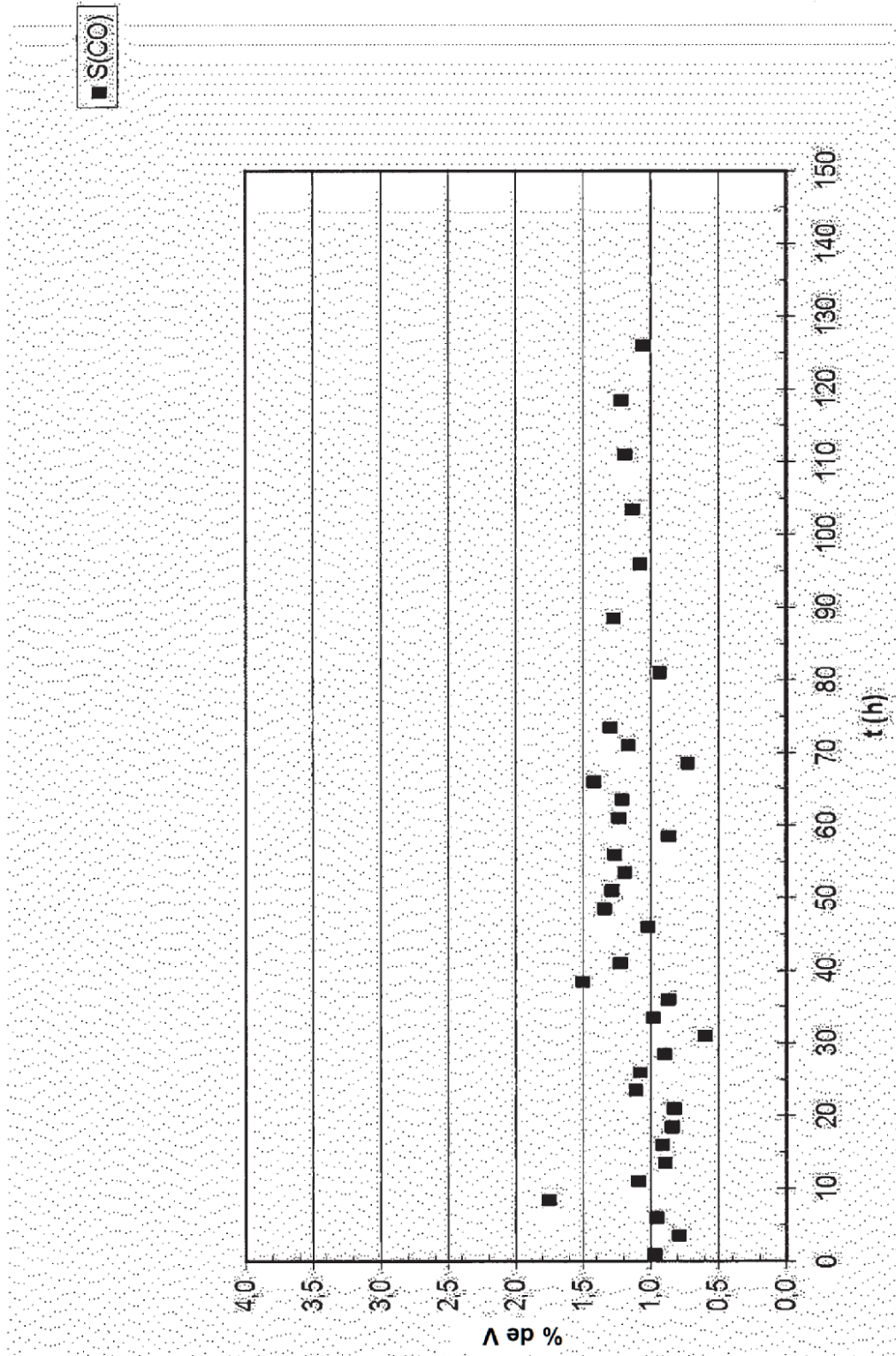


FIG. 6B

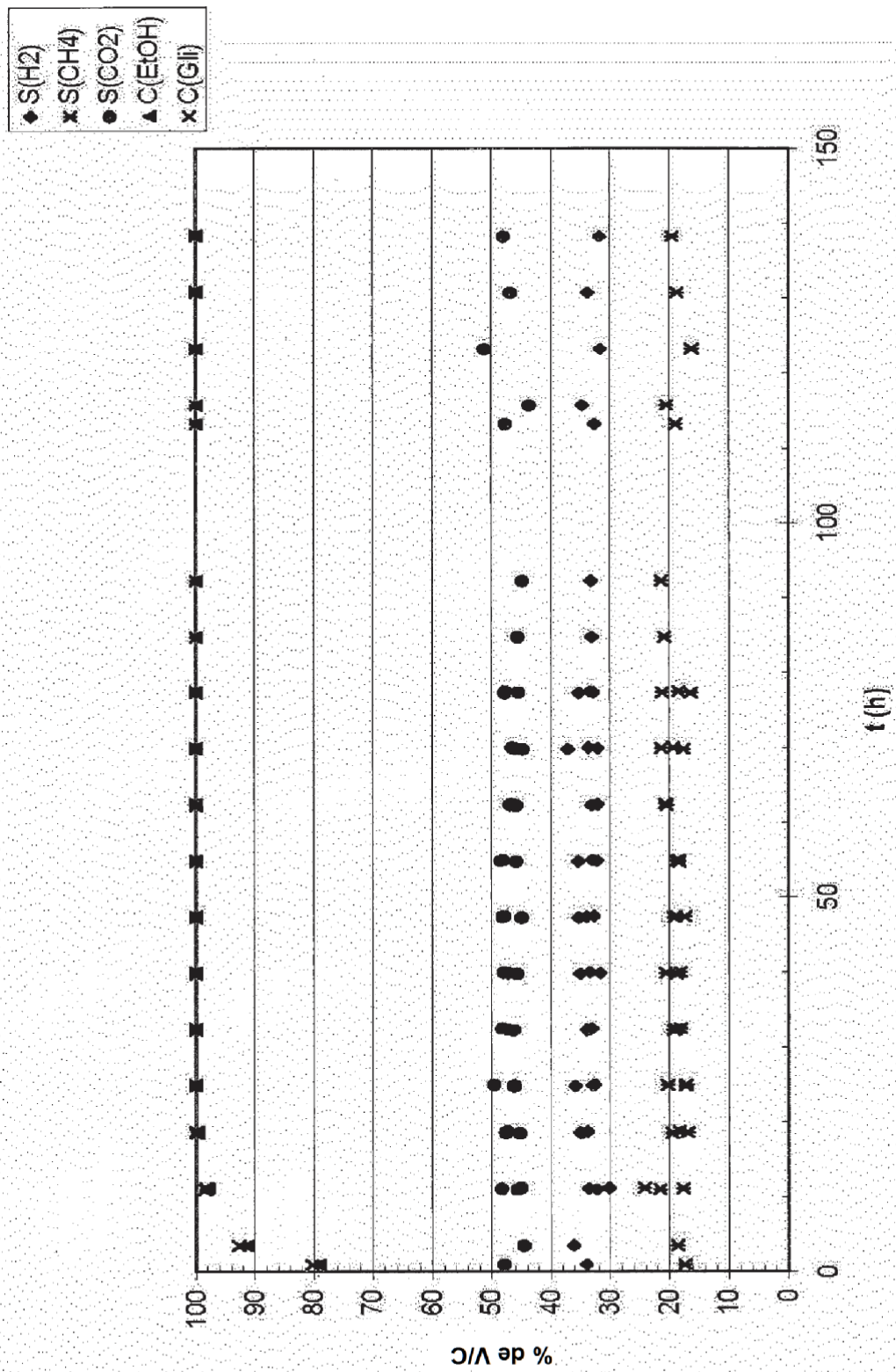


FIG. 7A

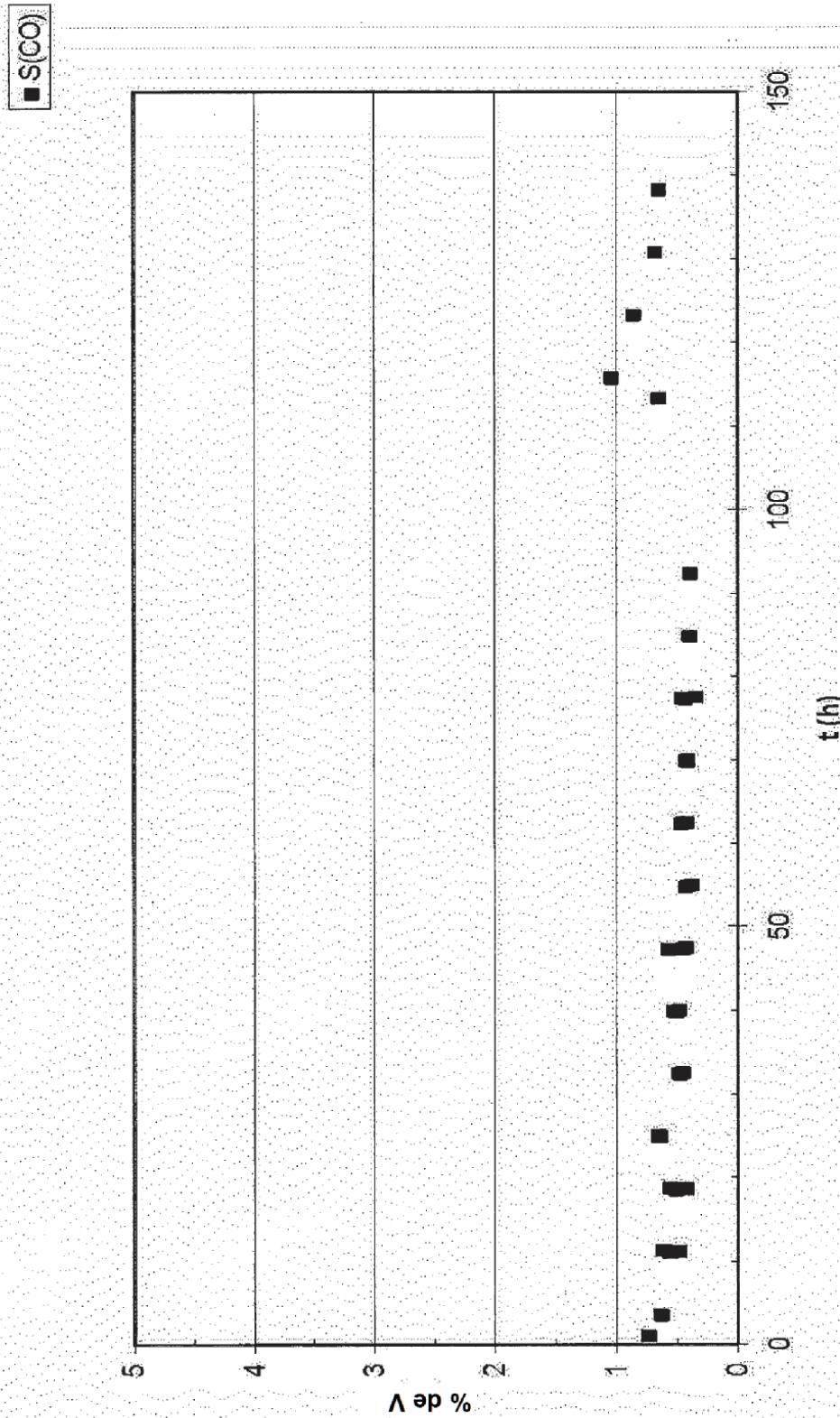


FIG. 7B