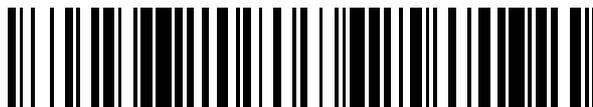


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 414**

21 Número de solicitud: 201331786

51 Int. Cl.:

B01J 23/888 (2006.01)

C01B 3/40 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.12.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.06.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A
DISTANCIA (100.0%)**

Bravo Murillo, 78

28015 Madrid ES

72 Inventor/es:

FERNÁNDEZ GARCÍA , Marcos;

KUBACKA, Anna Elzbieta;

RODRÍGUEZ RAMOS, Inmaculada;

GALLEGOS SUÁREZ, Esteban y

GUERRERO RUIZ, Antonio

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Catalizador sólido ternario para la reacción de reformado de glicerol, procedimiento de preparación y utilización**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un catalizador sólido ternario de estructura cristalina tipo fluorita en un porcentaje de al menos un 80% en peso y fórmula general $W_xM_yCe_{100-(x+y)}$, donde $5 < X < 30$, $5 < Y < 40$, y M es seleccionado de un grupo que consiste en Ni, Co, Cu y Fe, así como cualquiera de sus combinaciones. Así mismo, es objeto de la invención el procedimiento de preparación de dicho catalizador y su uso en la reacción de reformado de glicerol.

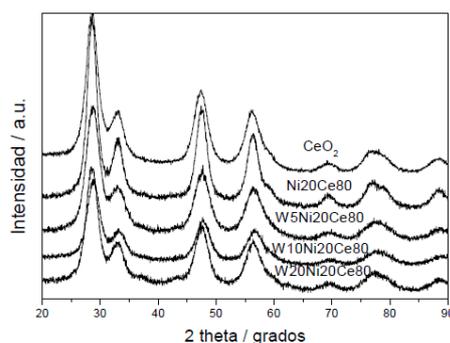


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Catalizador sólido ternario para la reacción de reformado de glicerol, procedimiento de preparación y utilización

OBJETO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a un catalizador sólido ternario de estructura cristalina tipo fluorita en un porcentaje de al menos un 80% en peso y fórmula general $W_xM_yCe_{100-(x+y)}$, donde $5 < X < 30$, $5 < Y < 40$, y M es seleccionado de un grupo que consiste en Ni, Co, Cu y Fe, así como cualquiera de sus combinaciones. Así mismo, es objeto de la invención el procedimiento de obtención de dicho catalizador y su uso en la reacción de reformado de glicerol.
- 10 El catalizador ha sido optimizado tanto en su formulación química como en sus propiedades estructurales para la obtención de un catalizador activo y estable en la reacción de obtención de hidrógeno a partir de glicerol preferentemente en el rango de temperatura de 400-500°C.

ESTADO DE LA TECNICA

- 15 El hidrógeno tiene aplicación en un campo amplio de actividades industriales, tales como las relacionadas con la refinera de productos derivados del petróleo, fabricación de fertilizantes y otras, pero también aparece como un vector energético presente y de futuro para el almacenamiento o transmisión de energía limpia.

- 20 El reformado con vapor de agua de compuestos oxi-hidro-carbonados es una de las mayores fuentes actuales para la producción de hidrógeno. Dentro de este campo, la reacción de reformado de alcoholes procedentes de la biomasa aparece como una fuente limpia, de menor potencial impacto ambiental, al correspondiente reformado de hidrocarburos, fundamentalmente metano, actualmente en uso.

- 25 La reacción de reformado de alcoholes con vapor de agua es una reacción compleja en la que, al menos, se producen reacciones relacionadas con la descomposición del alcohol, el desplazamiento de gas de agua y el reformado/descomposición de co-productos tales como el metano [Applied Catalysis A:General 308 (2010) 1-7]. La reacción ha sido testada tanto en fase líquida o gas.

- 30 Entre los bioalcoholes, esto es, los alcoholes procedentes de la biomasa, de mayor potencial futuro destaca el etanol y, sobre todo, los polioles tales como el glicerol, xilitol, sorbitol y otros. El glicerol es un caso de particular interés ya que: es un producto derivado de la síntesis de biodiesel desde biomasa, y corresponde a una molécula relativamente simple, de tres carbonos, y cuya valorización mejoraría sensiblemente la rentabilidad económica del proceso mencionado.

- 35 La literatura científica muestra numerosos intentos dentro del campo del reformado de biopolioles, muy particularmente glicerol, entre los que se pueden destacar por proximidad a los sistemas aquí presentados, aquellos con soportes reducibles (óxidos como Titania, Ceria, etc.), básicos (óxidos MgO o hidrotalcitas y otros) y otros (SiO_2 , Al_2O_3), y presencia de metales nobles (Pt, Au, Pd, Rh, Ir y otros) o elementos de la primera serie de transición (fundamentalmente Ni y Co y otros como Fe, Cu) como los más prometedores [WO2007075476; WO03045841; ChemCatChem 2013, 5, 294-306; Applied Catalysis A: General 467 (2013) 595-603; Applied Catalysis A:General 308 (2010) 1-7].

- 40 Hasta el momento todos los sistemas mencionados, particularmente los basados en metales no nobles, presentan actividad baja a temperaturas por debajo de 500 °C y/o requieren del uso de presión (15-50 bares) y carecen, en mayor o menor grado, de estabilidad. La limitación de coproductos del proceso, en particular, CO, metano y otros hidrocarburos, es también de
- 45 importancia para la producción de hidrógeno "limpio" [WO2007075476; WO03045841; ChemCatChem 2013, 5, 294-306; Applied Catalysis A: General 467 (2013) 595-603; Applied

Catalysis A:General 2010, 3081, 1-7]. Estos problemas han tratado de paliarse mediante una serie de modificaciones o mejoras del material catalítico entre las que se puede destacar el uso de promotores y fases estabilizantes superficiales como metales alcalinotérreos (K, Ca y otros) y básicos (Mg, Mn, etc.).

5 Sería interesante, por tanto, disponer de un sistema altamente activo y estable, de gran selectividad hacia la producción de hidrógeno con presencia de CO₂ como coproducto mayoritario. El sistema debería trabajar en el reformado de bioalcoholes en fase vapor, a temperaturas moderadas y presión ambiente.

10 Los sistemas de metales no nobles como Ni y sus aleaciones (con, entre otros, Cu y Co) han sido profusamente estudiado por decenas de grupos de investigación [WO2007075476; ChemCatChem 2013, 5, 294-306; Applied Catalysis A: General 467 (2013) 595-603; Applied Catalysis A:General 2010, 3081, 1-7]. El Ni aparece como el sistema de preferencia pues presenta alta actividad y permite limitar la aparición de coproductos no deseados, si bien suele presentar cantidades no despreciables de CO y/o CH₄ [WO2007075476; Appl. Catal. A. General 380 (2010) 40-47].

20 Los catalizadores W-M-Ce, en los cuales M se selecciona entre Ni, Cu, Fe, Co pero, preferentemente Ni y sus aleaciones con los metales mencionados (Co, Cu, Fe), es una evolución del sistema Ni-Ce que inicialmente, esto es, en su estado inmediatamente anterior a su puesta en condiciones de reacción, es un óxido mixto con estructura fluorita. Dicho sistema Ni-Ce ha sido presentado en varias publicaciones, en particular se han estudiado sus propiedades en el reformado de etanol en fase gas [Angewandte Chemie International Edition 49 (2010) 9680-9684].

Sistemas W-Cu-Ce sintetizados de una manera similar y utilizados en la reacción de desplazamiento de agua han sido objeto de una solicitud de patente española previa [P201131893].

25 EXPLICACION DE LA INVENCION

Constituye un primer objeto de la invención un catalizador sólido ternario para la reacción de reformado de glicerol de estructura cristalina tipo fluorita en un porcentaje de al menos un 80% en peso y fórmula general W_xM_yCe_{100-(x+y)}, donde 5<x<30 at% y 5<y<40 at% y M es un metal seleccionado entre Ni, Co, Cu, Fe o cualquiera de sus combinaciones.

30 El catalizador tiene un área superficial igual o superior a 20 m²/g y preferentemente M es Ni o una aleación con base Ni.

Constituye igualmente otro objeto de la presente invención el procedimiento de preparación del catalizador mediante un método de química acuosa y posterior calcinación en un intervalo de temperaturas comprendido entre 300°C y 900°C.

35 Dicho procedimiento comprende la formación de una microemulsión inversa.

El uso del catalizador para una reacción de reformado de glicerol es otro objeto de la presente invención. Se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400°C y 500°C y la velocidad espacial es de al menos 8.3 x 10⁴ ml gcat⁻¹ h⁻¹.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

40 **Fig.1:** Difractograma de Rayos X de algunas de las muestras de óxidos ternarios y sistemas de referencia.

Fig. 2: Resultados de la reacción de reformado de glicerol para dos sistemas con carga creciente de W y cantidades fijas de Ni y Ce.

Fig.3: Rendimiento molar a los distintos productos de reacción del reformado con vapor de glicerol usando sistemas de referencia Ni-Ce (óxido binario) y Ni soportado sobre un óxido binario de referencia W-Ce.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5 Es un primer objeto de la invención un catalizador que permita lograr los objetivos descritos anteriormente. Dicho catalizador se caracteriza por ser un sistema de óxido mixto W-M-Ce (donde M es seleccionado entre Ni, Co, Cu o Fe, preferentemente Ni, o cualquiera de sus combinaciones). Este sistema, basado en tres cationes W:M:Ce, ha sido optimizado tanto en su formulación
10 química como en sus propiedades estructurales para la obtención de un catalizador activo y estable en la reacción de reformado con vapor de bioalcoholes.

El sistema W-M-Ce puede ser obtenido mediante métodos de química acuosa (preferentemente por microemulsión inversa) y posterior calcinación en el rango preferente de 300°C a 900°C. Tras la calcinación (estado inicial anterior a condiciones de reacción) todos los sistemas presentan las siguientes características, las cuales definen los catalizadores objeto de la invención:

- 15 1. Rango de composiciones: M: 5-40 at.%; W: 5-30 at. %(porcentajes expresados como $W_xM_yCe_{100-(x+y)}$);
2. Estructura inicial tipo fluorita, en un porcentaje de al menos un 80% en peso. Ello indica esencialmente la presencia de una fase inicial mayoritaria (óxido mixto con estructura fluorita) y la distribución de M y W tanto en la superficie como en el "volumen" (o "bulk") del
20 catalizador;
3. Sistemas con alta área superficial, igual o superior a 20 m²/g.

Respecto a los mejores sistemas reportados en la literatura y con posibilidades comerciales, el catalizador objeto de la presente invención tiene como características únicas:

- 25 · Ser, en su estado inicial, una solución sólida de fórmula general según ha sido descrita (constituida por al menos 3 cationes W, M y Ce) y con estructura cristalina óxido de tipo fluorita; y
- No contener metales nobles.

30 Como consecuencia de las características anteriores, el sistema W-M-Ce objeto de la invención presenta un aumento de actividad notable respecto al sistema M-Ce y, al mismo tiempo, permanece estable en las condiciones de reacción. Ello hace del catalizador un sistema activo y altamente estable.

Es así mismo objeto de la invención el uso del catalizador descrito en reacciones de reformado con vapor de bioalcoholes, especialmente glicerol, en fase gas siendo por tanto de aplicación en múltiples procesos industriales relacionados con la producción y purificación de H₂.

35 MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

A continuación se presentan una serie de ejemplos a modo de ilustración y con carácter no limitante de la presente invención. Si bien estos ejemplos se muestran para una realización concreta en la que M consiste en Ni, la invención podría ser igualmente aplicada para aquellas realizaciones en las que M es seleccionado entre Ni, Co, Fe y Cu, o cualquiera de sus combinaciones.

40 Preparación del catalizador

En primer lugar, como ejemplo de síntesis por microemulsión inversa se presentan detalles del método para un catalizador con fórmula final W₁₀Ni₂₀Ce₇₀. Para un total de 4 gramos tras calcinación se requieren:

- Tritón X-100: 89,5 ml (CN)
 - n-heptano: 431 ml
 - Hexanol: 93,5 ml
 - Agua: 50,5 ml
- 5
- Nitrato de Ce hexahidratado: 7,67 g
 - Nitrato de Ni trihidratado: 1,47 g
 - Wolframato amónico pentahidratado: 0,66 g.

10 La mezcla resultante se deja bajo agitación 24 h. Tras recuperar el sólido por centrifugación, éste se somete a lavado con etanol, secado a 100°C y calcinación a 500°C. El sólido resultante presenta un difractograma de Rayos-X según se muestra en la Fig. 1.

Dicha figura muestra varios sistemas W-Ni-Ce junto a sistemas de referencia Ni-Ce y CeO₂ obtenidos usando el mismo método de preparación. Puede observarse la aparición de una fase fluorita, característica del óxido de cerio, dominante en todos los casos.

Reacción de reformado de glicerol

15 Dos de los catalizadores así obtenidos (en concreto los sistemas W₁₀Ni₂₀Ce₆₀ y W₂₀Ni₂₀Ce₆₀) se probaron para 2 temperaturas de operación 400/500° C en la reacción de reformado de glicerol en fase gaseosa. En ambos casos, antes de ser aplicado, el catalizador sufre una reacción de reducción previa a 400°C durante 1 h (rampa de 5°C/min) en 20 ml/min de H₂. Este catalizador se comparó en las mismas condiciones con los sistemas Ni-Ce y el sistema Ni soportado sobre W-Ce.

20

Las condiciones de reacción fueron: reactor de lecho fijo en acero inoxidable de 3/8" o.d. El lecho catalítico está sustentado por lana de cuarzo y lleva SiC por encima y debajo para completar la altura del lecho de 3.5 cm; 50 mg de catalizador pastillado a un tamaño de grano de 0.5-0.35 mm; alimentación de una disolución acuosa de glicerina al 10 wt% (relación molar 46:1 H₂O:C₃H₈O₃) con un flujo de 1 g/h (0.0166 ml/min) mediante un sistema CEM (Controlled Evaporator Mixer); N₂ portador 50 ml/min;

25

$$\text{GHSV (Gas Hourly Space Velocity)} = 8.3 \times 10^4 \text{ ml gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

En la Figura 2 se muestra el rendimiento molar a los distintos productos de reacción del reformado con vapor de glicerol usando sistemas W-Ni-Ce. Temperatura inicial de reacción 400 °C (hasta aproximadamente 400 min); temperatura de reacción de 500 °C desde ese punto.

30

(0.0166 ml/min) mediante un sistema CEM (Controlled Evaporator Mixer); N₂ portador 50 ml/min; GHSV (Gas Hourly Space Velocity) = $8.3 \times 10^4 \text{ ml gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$

El cálculo del rendimiento molar resulta de:

Rendimiento molar (en %) = $100 \times \text{moles producidos} / (\text{factor estequiométrico} \times \text{moles de alimentación de glicerol})$, siendo el factor estequiométrico = 3 para CO, CO₂, CH₄ y 7 para H₂.

35

Los sistemas producen conversiones altas del glicerol desde 400 °C. La cantidad de W afecta al rendimiento a los distintos productos de la reacción, tal y como se detalla en Tabla 1. Por otra parte puede observarse que la relación molar H₂ / CO₂ es muy próxima o superior a la estequiométrica (7/3).

La Fig. 3 muestra resultados de la reacción de reformado de glicerol para sistemas de referencia Ni-Ce (óxido mixto con 2 cationes) y un sistema de referencia en que el óxido binario de W-Ce es usado para soportar una cantidad de Ni equivalente al sistema ternario $W_{20}Ni_{20}Ce_{60}$.

5 La comparación de las Figuras 2 y 3 demuestra que los sistemas ternarios son altamente activos y, más importante, estables en condiciones para las que los sistemas de referencia no lo son.

Tabla 1: Rendimientos molares (%) a los distintos productos de reacción obtenidos para el tiempo final de reacción a 400/500 °C mostrado en las Figuras 2 y 3.

Producto	$W_{10}Ni_{20}Ce_{70}$		$W_{20}Ni_{20}Ce_{60}$	
	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
H_2	62.4	86.2	73.8	80.9
CO_2	11.2	36.3	24.7	29.8
CO	6.4	2.5	6.4	3.9
CH_4	0.9	2.1	3.0	1.6

Producto	$Ni_{20}Ce_{80}$		Ni / $W_{20}Ce_{80}$	
	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
H_2	80.0	71.3	27.9	41.3
CO_2	33.1	26.0	4.5	8.4
CO	4.6	4.5	3.2	0.9
CH_4	0.9	2.5	1.3	0.8

10

REIVINDICACIONES

- 5 **1.-** Catalizador sólido ternario para la reacción de reformado de glicerol de estructura cristalina tipo fluorita en un porcentaje de al menos un 80% en peso y fórmula general $W_xM_yCe_{100-(x+y)}$, donde $5 < x < 30$ at% y $5 < y < 40$ at% y M es un metal seleccionado entre Ni, Co, Cu, Fe o cualquiera de sus combinaciones.
- 2.-** Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el área superficial igual o superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 3.-** Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque M es Ni o una aleación con base Ni.
- 10 **4.-** Procedimiento de preparación de un catalizador según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo a partir de un método de química acuosa y posterior calcinación en un intervalo de temperaturas comprendido entre 300°C y 900°C .
- 5.-** Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende la formación de una microemulsión inversa.
- 15 **6.-** Uso de un catalizador según las reivindicaciones 1 a 3 para una reacción de reformado de glicerol.
- 7.-** Uso según la reivindicación 6, caracterizado porque la reacción de reformado de glicerol se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400°C y 500°C .
- 20 **8.-** Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una velocidad espacial de al menos $8.3 \times 10^4 \text{ ml gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

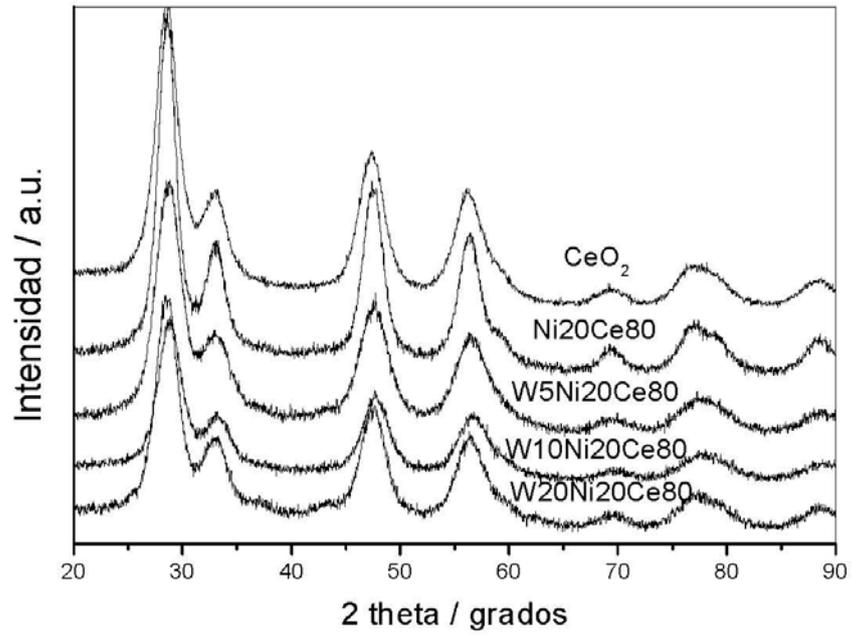


Figura 1

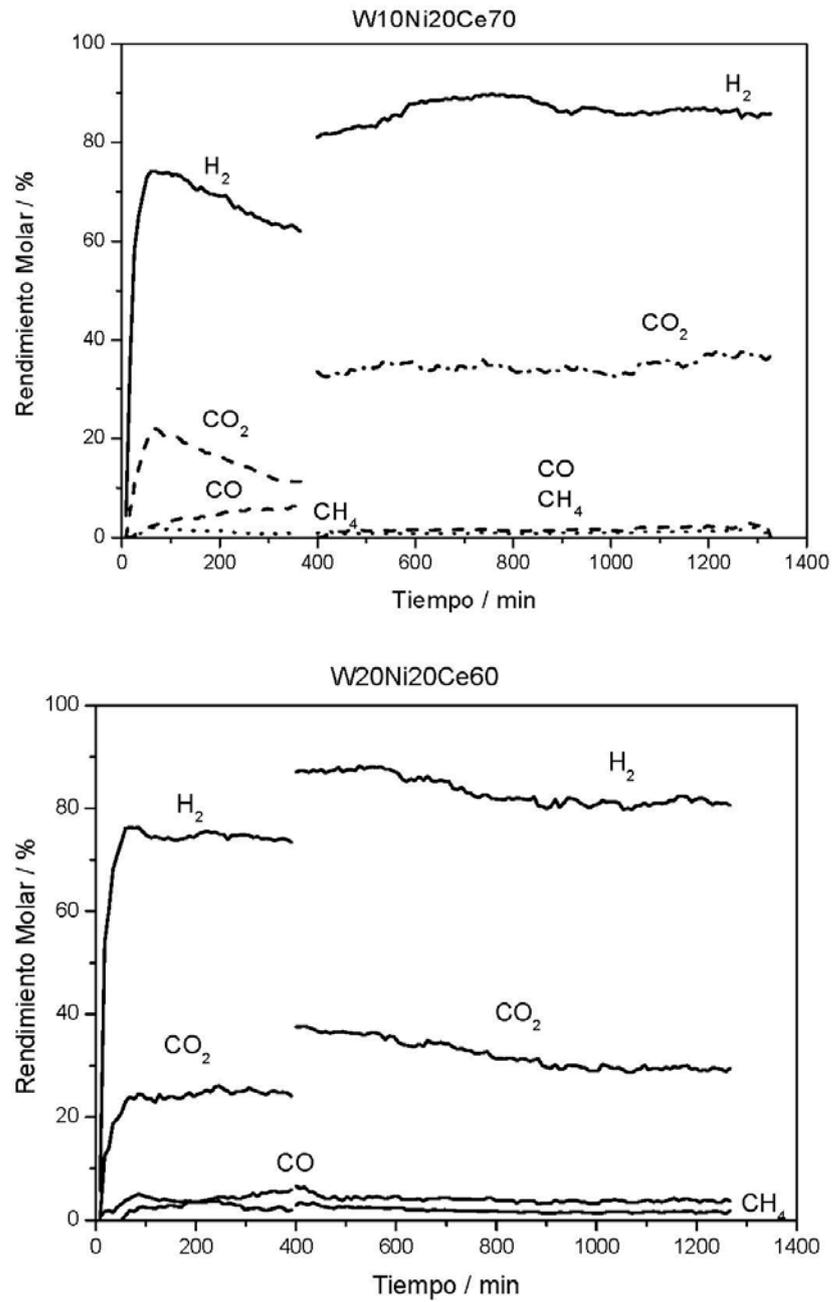


Figura 2

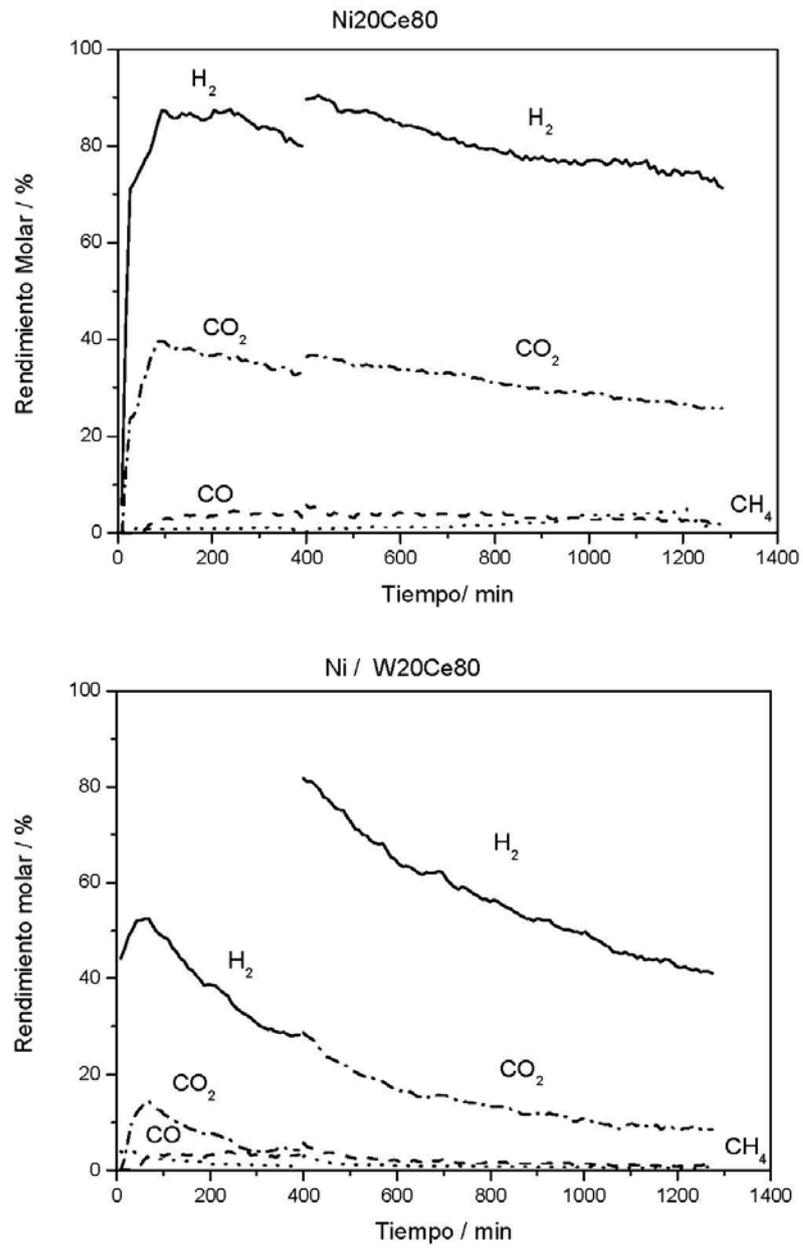


Figura 3



- ②① N.º solicitud: 201331786
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.12.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J23/888** (2006.01)
C01B3/40 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KUBACKA, Anna, et al. Tungsten as an interface agent leading to highly active and stable copper-ceria water gas shift catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 20.12.2012 [online], vol. 132, p. 423-432; apartado 2.1, Tabla S1.	1-5
A	IRIONDO, A., et al. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, vol. 35, nº 20, p. 11622-11633; apartado 1.	1-8
A	MARTÍNEZ-ARIAS, A., et al. Characterization of high surface area Zr-Ce (1:1) mixed oxide prepared by a microemulsion method. Langmuir, 1999, vol. 15, no 14, p. 4796-4802; apartado Preparation.	1-8
A	US 5039503 A (SAUVION et al.) 13.08.1991, columna 2, líneas 9-32.	1-8

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
08.04.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

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

B01J, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.04.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3,6-8	SI
	Reivindicaciones 1,2,4,5	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6-8	SI
	Reivindicaciones 1-5	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	KUBACKA, Anna, et al. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 132, p. 423-432	20/12/2012 [online]

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un catalizador sólido ternario de fórmula general $W_xM_yCe_{100-(x+y)}$, su procedimiento de preparación y su uso para la reacción de reformado de glicerol.

NOVEDAD

En el documento D01 se estudian catalizadores sólidos ternarios de $WCuCe$ con estructura tipo fluorita para reacciones de reformado en fase vapor a baja temperatura. En concreto, los catalizadores $W_5Cu_{20}C_{75}$, $W_{10}Cu_{20}C_{70}$ y $W_{20}Cu_{20}C_{70}$ presentan, respectivamente, superficies BET de $94m^2/g$, $138m^2/g$ y $123m^2/g$. Así mismo, la síntesis de dichos catalizadores se realiza por microemulsión inversa a partir de la mezcla de Tritón X-100, n-heptano, n-hexanol, agua, nitrato de Ce, nitrato de Cu y wolframato amónico. La mezcla resultante se deja bajo agitación durante 18-24h. Tras recuperar el sólido por centrifugación, éste se somete a lavado metanol, secado a $100^\circ C$ y calcinación $500^\circ C$ (apartado 2.1, Tabla S1).

Así por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5 ha sido divulgado idénticamente en el documento D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P.

ACTIVIDAD INVENTIVA

La diferencia entre el objeto de la reivindicación 3 y el documento D01 radica en la sustitución de Cu por Ni. Sin embargo, se considera que el uso de Ni es simplemente una de varias posibilidades evidentes (Ni, Co, Cu o Fe) que un experto en la materia seleccionaría como alternativa a los metales nobles en la obtención de un catalizador sólido ternario sin el ejercicio de actividad inventiva.

En consecuencia, se considera que la reivindicación 3 no implica actividad inventiva tal y como se establece en el Artículo 8.1 de la L.P.

Ninguno de los documentos citados, D01-D04, ni cualquier combinación relevante de los mismo divulga el uso catalizador ternario de fórmula $W_xNi_yCe_{100-(x+y)}$ para la reacción de reformado de glicerol a temperaturas comprendidas entre $400^\circ C$ - $500^\circ C$ y una velocidad espacial de al menos $8.3 \times 10^4 ml\ gcat^{-1}h^{-1}$. Además, dicho uso no sería obvio para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 6-8 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)