

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 968**

51 Int. Cl.:

**C01G 53/00**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2018** **PCT/GB2018/050621**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2018** **WO18167467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2018** **E 18711667 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3596014**

54 Título: **Catalizadores para el reformado de mezclas gaseosas**

30 Prioridad:

**14.03.2017 GB 201704017**

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

**27.09.2024**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF SURREY (50.0%)**

**Guildford**

**Surrey GU1 7XH, GB y**

**UNIVERSITY OF ALICANTE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAMIREZ REINA, TOMAS;**

**LE SACHÉ, ESTELLE;**

**GU, SAI;**

**WATSON, DAVID;**

**PASTOR PÉREZ, LAURA y**

**SEPÚLVEDA ESCRIBANO, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 979 968 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

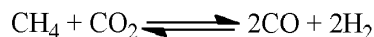
Catalizadores para el reformado de mezclas gaseosas

## Introducción

- 5 La presente invención se refiere a materiales de óxido mixto sólidos adecuados para uso en la catalización de reacciones de reformado de hidrocarburos. Más específicamente, la presente invención se refiere a materiales de óxido mixto sólidos a base de pirocloro adecuados para uso en la catalización de una reacción de reformado en seco. La presente invención también se refiere a procesos de fabricación de los materiales de óxido mixto sólidos, así como a su uso en el reformado de hidrocarburos.

## Antecedentes de la invención

- 10 La tendencia creciente de las emisiones de CO<sub>2</sub> impulsada por el aumento del consumo energético mundial es una de las principales fuerzas de impulsión del calentamiento global y de los actuales fenómenos de cambio climático. En este escenario, el reto del CO<sub>2</sub> representa una oportunidad única para que científicos e ingenieros apliquen sus conocimientos y experiencia para proporcionar soluciones sostenibles. La conversión del CO<sub>2</sub> en combustibles y productos químicos útiles se ha perseguido intensamente para conseguir una energía renovable, sostenible y verde.
- 15 El reformado en seco es un método para convertir el dióxido de carbono y los hidrocarburos, tales como el metano, en gas de síntesis (a menudo denominado syngas). La ecuación básica para el reformado en seco del metano es la siguiente:



- 20 La producción de syngas - una mezcla de gas combustible que consiste principalmente en hidrógeno y monóxido de carbono - a partir de dióxido de carbono y metano ha recibido un gran interés por parte de quienes reconocen su valor como una fuente de combustible alternativa a los combustibles fósiles. En particular, tanto el dióxido de carbono como el metano son muy abundantes y comúnmente se entiende que son los principales contribuyentes al calentamiento global, lo que significa que la capacidad de convertir estas materias primas en fuentes de combustible más limpias ha atraído un interés generalizado.
- 25 Debido a la estabilidad química del dióxido de carbono, la reacción de reformado en seco no se produce espontáneamente, sino que necesita ser catalizada. Por lo tanto, es necesario que el catalizador sea capaz de soportar las altas temperaturas y los largos tiempos de operación que requiere el reformado en seco. Lo mismo también es válido para los catalizadores birreformantes y trirreformantes.
- 30 La investigación sobre el desarrollo de catalizadores útiles para el reformado de hidrocarburos, tales como los catalizadores de reformado en seco, se ha centrado en el uso de metales catalíticos soportados sobre un rango de sustratos de alta área de superficie, que incluyen alúminas, sílices y óxidos metálicos mixtos. Sin embargo, los catalizadores actuales sufren de desactivación causada por la formación de carbono (favorecida a bajas temperaturas operativas de reformado en seco) y/o deficiente selectividad para el hidrógeno y el monóxido de carbono. Además, se sabe que el rendimiento catalítico se ve obstaculizado por la sinterización de los metales activos, que hace que los
- 35 catalizadores sean más susceptibles a los efectos perjudiciales de la coquización. Aunque el uso de metales nobles costosos en los catalizadores de reformado en seco ha conseguido mitigar algunos de estos problemas, el coste de dichos materiales se considera un factor limitante para el escalado industrial.

Como consecuencia, subsiste la necesidad de una nueva generación de materiales rentables y de alta eficacia, útiles para catalizar las reacciones de reformado de hidrocarburos.

- 40 La presente invención se concibió teniendo en cuenta lo anterior.

## Resumen de la invención

- De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un material de óxido mixto sólido adecuado para uso en la catalización de una reacción de reformado en seco de metano, en el que el material de óxido mixto sólido comprende una primera fase cristalina, la primera fase cristalina es atribuible a una estructura cristalina de pirocloro, y en el que el material de óxido mixto sólido comprende 3.5-25.0 % de níquel en peso en relación con el
- 45 peso total del material de óxido mixto sólido, y en el que la primera fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (I) que se muestra a continuación:



(I)

- 50 en la que

A es al menos un catión trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B es una mezcla de

- 5 i. al menos un catión tetravalente o trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, Ti, Cr, Mn y Mo, y
- ii. un catión divalente de Ni.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de un material de óxido mixto sólido del primer aspecto, dicho proceso comprende las etapas de:

a) proporcionar una mezcla que comprende

- 10 i. al menos un solvente;
  - ii. precursores metálicos, las cantidades respectivas de los precursores metálicos son suficientes para formar una fase cristalina de pirocloro en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c), y
  - iii. al menos un agente quelante;
- b) secar la mezcla de la etapa a); y

- 15 c) tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura mayor de 800 °C,

en el que al menos uno de los precursores metálicos mezclados en la etapa a) es un precursor de níquel en una cantidad suficiente para proporcionar un contenido de níquel en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c) del 3.5-25.0 % en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

- 20 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido, en el que el material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido es una forma reducida o parcialmente reducida del material de óxido mixto sólido del primer aspecto.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido del tercer aspecto, el proceso comprende la etapa de:

a) reducir o reducir parcialmente el material de óxido mixto sólido del primer aspecto.

- 25 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención se proporciona un material de óxido mixto sólido obtenible, obtenido o directamente obtenido por el proceso del segundo aspecto.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención se proporciona un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido obtenible, obtenido o directamente obtenido por el proceso del cuarto aspecto.

- 30 De acuerdo con un séptimo aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para reformar catalíticamente una mezcla gaseosa, dicho proceso comprende la etapa de:

a) Poner en contacto una mezcla gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con uno o ambos de:

- i. un material de óxido mixto sólido del primer o quinto aspecto, y
- ii. un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido del tercer o sexto aspecto,

en el que la etapa a) se realiza a una temperatura de 500-1000 °C.

- 35 En los párrafos siguientes, se apreciará que las características adecuadas, preferidas y opcionales de cualquier aspecto particular de la invención son también características adecuadas, preferidas y opcionales de cualquier otro aspecto de la invención.

Descripción detallada de la invención

Material de óxido mixto sólido

- 40 Como se describió anteriormente, la presente invención proporciona un material de óxido mixto sólido adecuado para uso en la catalización de una reacción de reformado en seco de metano, en la que el material de óxido mixto sólido comprende una primera fase cristalina, la primera fase cristalina es atribuible a una estructura cristalina de pirocloro, y en la que el material de óxido mixto sólido comprende 3.5-25.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido y en la que la primera fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (I) que se muestra a continuación:
- 45



(I)

en el que

A es al menos un catión trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B es una mezcla de

i. al menos un catión tetravalente o trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, Ti, Cr, Mn y Mo, y

ii. un catión divalente de Ni.

En marcado contraste con la dirección actual de la investigación en este campo, los presentes inventores han descubierto ahora sorprendentemente que la catálisis eficaz de las reacciones de reformado de hidrocarburos no se limita únicamente a materiales que contienen cantidades catalíticas de metales nobles caros. En lugar de ello, los inventores han desarrollado un material de óxido mixto sólido adecuado para uso en la catálisis de reacciones de reformado de hidrocarburos (por ejemplo el reformado en seco del metano) basado en un sustrato a base de pirocloro que contiene una cantidad catalítica de níquel muy económica. Como se ha puesto de manifiesto en el presente documento, el uso de pequeñas cantidades de níquel en catalizadores de reformado de hidrocarburos a base de pirocloro ha demostrado en el pasado que da lugar a selectividades significativamente más bajas para el hidrógeno y el monóxido de carbono. Más aún, se consideraba que dichos materiales a base de pirocloro con bajo contenido en níquel eran fácilmente susceptibles a la desactivación catalítica por sinterización metálica y coquización. Por tanto, dichos inconvenientes han creado un prejuicio hacia el uso de materiales catalíticos más caros basados en metales nobles, que no sólo han demostrado ofrecer una mejor selectividad del producto, sino que también son notablemente menos susceptibles a la desactivación. Sin embargo, los materiales de óxido mixto sólidos con mayor contenido en níquel de la invención -tal como están preparados o en su forma reducida - no sólo demuestran una elevada selectividad para el hidrógeno y el monóxido de carbono durante las reacciones de reformado de hidrocarburos, sino que son capaces de hacerlo a temperaturas de operación tan bajas que, de otro modo, provocarían la desactivación de los catalizadores convencionales que contienen Ni por sinterización del níquel y/o coquización. De acuerdo con lo anterior, los materiales de óxido mixto sólidos de la invención permiten llevar a cabo el reformado de hidrocarburos de una manera considerablemente menos intensiva en energía que con otros catalizadores. Cuando se considera esta ventaja junto con el ahorro en costes que supone utilizar cantidades catalíticas de níquel, en lugar de un metal noble, los materiales de óxido mixto sólidos de la invención representan un avance considerable en el reformado a escala industrial de hidrocarburos, tal como el metano.

La estructura cristalina del pirocloro resultará familiar a un experto con conocimientos básicos en la técnica. Se trata de una estructura de óxido mixto de mitad cationes trivalentes y mitad cationes tetravalentes en una estructura de celda cúbica, con la estequiometría general  $A_2B_2O_7$ . El sitio A normalmente es un catión grande (a menudo un elemento de tierras raras) y está coordinado con ocho átomos de oxígeno. El catión del sitio B (a menudo un metal de transición) tiene un radio más pequeño y está coordinado con seis átomos de oxígeno. Para formar un pirocloro estable, los cationes A y B deben tener una relación de radios iónicos  $r_A/r_B$  de entre 1.46 y 1.80. Debido a su estabilidad química y a su capacidad para resistir la descomposición a altas temperaturas, los pirocloros son un sustrato útil para los catalizadores de reformado de hidrocarburos. Más aún, la estabilidad mecánica de los pirocloros les permite alojar metales de utilidad catalítica en toda su estructura. La presencia de sitios catalíticos metálicos activos distribuidos espacialmente por toda una arquitectura de pirocloro térmicamente estable es ventajosa porque puede reducir la tendencia del metal a migrar a la superficie, con lo que sería vulnerable a los efectos perjudiciales de la sinterización.

La primera fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (I) que se muestra a continuación



(I)

en la que

A es al menos un catión trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B es una mezcla de

i. al menos un catión tetravalente o trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, Ti, Cr, Mn y Mo, y

ii. un catión divalente de Ni.

De forma adecuada, la primera fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (I), en la que

A es un catión trivalente de La, y opcionalmente uno o más cationes trivalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B es una mezcla de

- 5 i. un catión tetravalente de Zr, y opcionalmente uno o más de otros cationes tetravalentes o trivalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Cr, Mn y Mo, y
- ii. un catión divalente de Ni.

De forma más adecuada, la primera fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (I), en la que A es un catión trivalente de La y B es una mezcla de un catión tetravalente de Zr y un catión divalente de Ni.

- 10 En una realización, al menos una porción del níquel se encuentra fuera de la estructura cristalina del pirocloro (por ejemplo en su superficie). De acuerdo con lo anterior, el material de óxido mixto sólido puede comprender tanto níquel cristalino (es decir níquel que contribuye a la red cristalina del pirocloro) como níquel no cristalino (es decir más allá del límite de detección de la XRD). Sin desear limitarse a la teoría, se considera que esta mezcla de níquel cristalino y no cristalino contribuye a las propiedades ventajosas de los materiales de óxido mixto sólidos.

- 15 En una realización, el níquel está disperso por todo el material de óxido mixto sólido.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 5.0-25.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. La cantidad de níquel elemental se determina mediante análisis EDX. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 7.5-20.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 7.5-17.5 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. Aún de forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 9.0-15.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. Aún de forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 9.5-14.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma aún más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 10.0-13.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

- 25 En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende una segunda fase cristalina, la segunda fase cristalina es atribuible a la estructura cristalina de perovskita, Ruddlesden-Popper o sal de roca, o a una mezcla de las mismas. De forma adecuada, la segunda fase cristalina es atribuible a la estructura cristalina de Ruddlesden-Popper. La estructura cristalina de Ruddlesden-Popper resultará familiar a los expertos con conocimientos básicos en la técnica. Se trata de una estructura de óxido mixto compuesta por capas de  $ABO_3$  similares a perovskita separadas por capas simples similares a las sales de roca AO. La fase de Ruddlesden-Popper es particularmente evidente cuando el material de óxido mixto sólido comprende cantidades elevadas de níquel, tal como más del 5.0 % en peso (por ejemplo 7.5-17.5 % o 9.0-15.0 % en peso).

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende una segunda fase cristalina cuyo patrón de difracción de rayos X exhibe un pico a  $2\theta$  44-46°.

- 35 En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende una segunda fase cristalina cuyo patrón de difracción de rayos X exhibe un pico a  $2\theta$  30-33°.

De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende una segunda fase cristalina cuyo patrón de difracción de rayos X exhibe un pico a  $2\theta$  44-46° y un pico a  $2\theta$  30-33°.

- 40 En una realización, la segunda fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (II) que se muestra a continuación



(II)

en la que

- 45 A' es al menos un catión trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B' es un catión divalente de Ni, y opcionalmente uno o más cationes divalentes, trivalentes o tetravalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cu, Ti y Zr.

De forma adecuada, la segunda fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (II), en la que

- 50 A' es un catión trivalente de La, y opcionalmente otro u otros cationes trivalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B' es un catión divalente de Ni.

De forma más adecuada, la segunda fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (II), en la que

A' es un catión trivalente de La; y

5 B' es un catión divalente de Ni.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende además 0.001-0.5 % de al menos un promotor en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido, y en el que el al menos un promotor se selecciona del grupo que consiste en Sn, Ba, Ca, Mg, Ce, Sr, K, Pt, Rh, Pd, Mo, Ag, Au, Ru, Zn, Cu, Co e Ir. Los promotores normalmente se utilizan en materiales catalíticos de reformado de hidrocarburos para potenciar la estabilidad del catalizador, reducir la sinterización del metal y atenuar la deposición de carbono. Influyen en distintos parámetros tales como la dispersión del metal o las propiedades redox del soporte, así como en las propiedades ácido/básicas de los catalizadores. Se considera que su función es totalmente distinta al del metal de níquel activo, lo que se refleja en las menores cantidades en las que se utilizan. De forma adecuada, el promotor está presente en una cantidad del 0.001-0.3 % en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

15 En una realización, el material de óxido mixto sólido no contiene más de un 0.5 % de metal noble en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. Para evitar dudas, se entenderá que el término "metal noble" como se utiliza en el presente documento incluye rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro.

De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende además 0.001-0.5 % de al menos un promotor en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido, y en el que el al menos un promotor se selecciona del grupo que consiste en Sn, Ba, Ca, Mg, Ce, Pt, Rh, Co, Ir, Au. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende además 0.001-0.5 % de al menos un promotor en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido, y en el que el al menos un promotor se selecciona del grupo que consiste en Sn y Ce.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 15.0-35.0 % de circonio en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 15.0-30.0 % de circonio en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 17.5-27.5 % de circonio en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. Aún de forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 17.5-25.0 % de circonio en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma aún más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 18.0-22.5 % de circonio en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 48.0-60.0 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 50.0-58.0 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 50.0-56.5 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 50.5-54.5 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 10.0-20.0 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 11.0-17.5 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 11.5-17.0 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma más adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende 14.5-16.5 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 17.5-27.5 % de circonio en peso y un 50.0-58.0 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende además 11.0-17.5 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 17.5-25.0 % de circonio en peso y un 50.0-56.5 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende además 11.5-17.0 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el material de óxido mixto sólido comprende 18.0-22.5 % de circonio en peso y un 50.5-54.5 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido comprende además 11.5-17.0 % o un 14.5-16.5 % de oxígeno en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el área de superficie del material de óxido mixto sólido es de 5-25 m<sup>2</sup>/g. El área de superficie de los materiales se determinó mediante un análisis de isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. De forma adecuada, el área de superficie del material de óxido mixto sólido es de 7-20 m<sup>2</sup>/g. De forma más adecuada, el área de superficie del material de óxido mixto sólido es de 9-17 m<sup>2</sup>/g. Aún de forma más adecuada, el área de superficie del material de óxido mixto sólido es de 9-14 m<sup>2</sup>/g.

En una realización, el volumen de poros del material de óxido mixto sólido es de 0.02-0.2 cm<sup>3</sup>/g. El volumen de poros de los materiales se determinó mediante un análisis de isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. De forma adecuada, el volumen de poros del material de óxido mixto sólido es de 0.035-0.17 cm<sup>3</sup>/g. De forma más adecuada, el volumen de poros del material de óxido mixto sólido es de 0.04-0.15 cm<sup>3</sup>/g. Aún de forma más adecuada, el volumen de poros del material de óxido mixto sólido es de 0.06-0.13 cm<sup>3</sup>/g. De forma aún más adecuada, el volumen de poros del material de óxido mixto sólido es de 0.075-0.11 cm<sup>3</sup>/g.

En una realización, el tamaño promedio de los poros del material de óxido mixto sólido es de 2.0-10.0 nm. El tamaño promedio de los poros de los materiales se determinó mediante un análisis de isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. De forma adecuada, el tamaño promedio de los poros del material de óxido mixto sólido es de 2.0-8.0 nm. De forma más adecuada, el tamaño promedio de los poros del material de óxido mixto sólido es de 2.0-6.5 nm. Aún de forma más adecuada, el tamaño promedio de los poros del material de óxido mixto sólido es de 2.5-6.0 nm. De forma aún más adecuada, el tamaño promedio de los poros del material de óxido mixto sólido es de 3.5-5.5 nm.

En una realización, el material de óxido mixto sólido está en forma de polvo, gránulo o espuma.

En una realización, el material de óxido mixto sólido es autoportante.

## Preparación de materiales de óxido mixto sólidos

Como se describió anteriormente, la presente invención también proporciona un proceso para la preparación de un material de óxido mixto sólido del primer aspecto, dicho proceso comprende las etapas de:

a) proporcionar una mezcla que comprende

i. al menos un solvente;

ii. precursores metálicos, las cantidades respectivas de los precursores metálicos son suficientes para formar una fase cristalina de pirocloro en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c), y

iii. al menos un agente quelante;

b) secar la mezcla de la etapa a); y

c) tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura mayor de 800 °C,

en el que al menos uno de los precursores metálicos mezclados en la etapa a) es un precursor de níquel en una cantidad suficiente para proporcionar un contenido de níquel en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c) del 3.5-25.0 % en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que el presente proceso, que incluye una etapa de combinación de precursores metálicos en cantidades respectivas suficientes para dar un material de óxido mixto sólido que comprende 3.5-25.0 % de níquel en peso con respecto al peso total del material de óxido mixto sólido, da como resultado un material que tiene un número considerable de ventajas con respecto a los catalizadores de reformado de hidrocarburos convencionales que contienen metales nobles. Dichas ventajas se exponen en su totalidad en relación con el primer aspecto de la invención.

El experto estará familiarizado con el concepto de mezclar precursores metálicos en cantidades respectivas suficientes para dar una estequiometría particular. De acuerdo con lo anterior, dado su conocimiento de la estructura cristalina del pirocloro, el experto será capaz fácilmente de calcular las cantidades respectivas de precursores metálicos necesarias en la etapa a) para producir una fase cristalina de pirocloro en el material que resulta de la etapa c). Más aún, se apreciará que normalmente se necesitan dos precursores metálicos diferentes para formar la estructura cristalina de pirocloro (dejando de lado la necesidad de un precursor de níquel).

En una realización, los precursores metálicos se seleccionan de óxidos metálicos y nitratos metálicos. Por ejemplo, cuando el sitio A y el sitio B en la fase cristalina del pirocloro son respectivamente La y Zr, los precursores metálicos pueden ser nitrato de lantano ([La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O]) y nitrato de circonilo ([ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O]). En una realización, el precursor de níquel es nitrato de níquel ([Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O]).

En una realización, la mezcla proporcionada en la etapa a) comprende además:

iv. al menos un precursor de promotor a base de Sn, Ba, Ca, Mg, Ce, Sr, K, Pt, Rh, Pd, Mo, Ag, Au, Ru, Zn, Cu, Co o Ir en una cantidad suficiente para proporcionar un contenido de promotor en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c) del 0.001-0.5 % en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

5 El experto fácilmente será capaz de calcular la cantidad de precursor(es) promotor(es) necesaria(s) en la etapa a) de forma que el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c) comprende 0.001-0.5 % de promotor en peso con respecto al peso total del material de óxido mixto sólido.

En una realización, el al menos un solvente se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol y acetona. De forma adecuada, el solvente es agua.

10 En una realización, el al menos un agente quelante se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), sal de EDTA disódica, sal de EDTA trisódica, ácido etilenglicol-bis( $\beta$ -aminoetil éter)-N,N,N',N'-tetraacético (EGTA) y ácido succínico. De forma adecuada, el al menos un agente quelante es ácido cítrico.

15 En una realización, la mezcla de la etapa a) comprende al menos un agente quelante en una cantidad suficiente para dar una relación molar de agente quelante total a metal en la mezcla de (0.3-1.0):1. De forma adecuada, la mezcla de la etapa a) comprende al menos un agente quelante en una cantidad suficiente para dar una relación molar de agente quelante total a metal en la mezcla de (0.45-0.75):1.

En una realización, la etapa c) comprende tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura de 800-1500 °C. De forma adecuada, la etapa c) comprende tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura de 900-1300 °C. De forma más adecuada, la etapa c) comprende tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura de 900-1100 °C.

20 En una realización, la etapa c) se realiza durante 4-24 horas. De forma adecuada, la etapa c) se realiza durante 6-18 horas. De forma más adecuada, la etapa c) se realiza durante 6-12 horas. De forma más adecuada, la etapa c) se realiza durante 6-10 horas.

25 En una realización, en la etapa c) la temperatura se incrementa a una tasa de 1-10 °C por minuto y luego se mantiene a la temperatura objetivo. De forma adecuada, en la etapa c) la temperatura se incrementa a una tasa de 1-5 °C por minuto y luego se mantiene a la temperatura objetivo. De forma adecuada, el tiempo de permanencia a la temperatura objetivo es de 6.5-9.5 horas (por ejemplo 7.5-8.5 horas).

30 La mezcla que resulta de la etapa a) se puede secar hasta obtener un sólido por cualquier medio adecuado. En una realización, la etapa b) comprende el secado de la mezcla de la etapa a) a una temperatura de 60-150 °C en aire. De forma adecuada, la etapa b) comprenda el secado de la mezcla de la etapa a) a una temperatura de 80-120 °C en aire. De forma adecuada, la etapa b) se realiza durante 6-24 horas (por ejemplo 6-18 horas).

En una realización, antes de la etapa c), el material sólido que resulta de la etapa b) se muele o tritura. La molienda/trituración reduce el número de aglomerados que se pueden formar durante el secado de la etapa b), dando como resultado un polvo más uniforme para el tratamiento térmico.

Materiales de óxido mixto sólidos reducidos/parcialmente reducidos

35 Como se describió anteriormente, la presente invención también proporciona un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido, en el que el material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido es una forma reducida o parcialmente reducida del material de óxido mixto sólido de acuerdo con el primer aspecto.

40 Los materiales de óxido mixto sólidos de la invención se pueden utilizar en reacciones de reformado de hidrocarburos en su forma fresca (es decir tal como se preparan), o en una forma reducida o parcialmente reducida. El material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido contendrá una mayor cantidad de níquel metálico (Ni) en lugar de óxido de níquel (NiO).

45 El material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido se puede formar al reducir o reducir parcialmente el material de óxido mixto sólido del primer aspecto. El experto apreciará que el material de óxido mixto sólido del primer aspecto se puede reducir por diversos medios (por ejemplo al calentarlo en una corriente de hidrógeno o mediante tratamiento con un agente reductor químico). Debido a la producción de hidrógeno, el material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido se puede formar in situ cuando el material de óxido mixto sólido del primer aspecto se utiliza en una reacción de reformado de hidrocarburos.

50 En una realización, el material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido se puede formar al calentar (por ejemplo a una temperatura de 400-1000 °C) el material de óxido mixto sólido del primer aspecto bajo una atmósfera de hidrógeno. De forma adecuada, el material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido se puede formar al calentar el material de óxido mixto sólido del primer aspecto bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>/He a una temperatura de 400-1000 °C (por ejemplo 600-900 °C).

El término “activado” se utiliza en el presente documento como sinónimo del término “reducido”.



## Preparación de materiales de óxido mixto sólidos reducidos/parcialmente reducidos

Como se describió anteriormente, la presente invención también proporciona un proceso para la preparación de un óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido de acuerdo con el tercer aspecto, el proceso comprende la etapa de:

- 5 a) reducir o reducir parcialmente el material de óxido mixto sólido del primer aspecto.

Los materiales de óxido mixto sólidos de la invención se pueden utilizar en reacciones de reformado de hidrocarburos en su forma fresca (es decir tal como se preparan), o en una forma reducida o parcialmente reducida. El material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido contendrá una mayor cantidad de níquel metálico (Ni) en lugar de óxido de níquel (NiO).

- 10 El experto apreciará que el material de óxido mixto sólido del primer aspecto se puede reducir por diversos medios (por ejemplo al calentarlo en una corriente de hidrógeno o mediante tratamiento con un agente reductor químico).

- 15 En una realización, la etapa a) comprende calentar (por ejemplo a una temperatura de 400-1000 °C) el material de óxido mixto sólido del primer aspecto bajo una atmósfera de hidrógeno. De forma adecuada, la etapa a) comprende calentar el material de óxido mixto sólido del primer aspecto bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>/He a una temperatura de 400-1000 °C (por ejemplo 600-900 °C). De forma adecuada, la etapa a) se realiza durante un tiempo de entre 10 minutos y 10 horas. De forma más adecuada, la etapa a) se realiza durante 0.5-3 horas.

## Proceso para reformar catalíticamente una mezcla gaseosa

Como se describió anteriormente, la presente invención también proporciona un proceso para reformar catalíticamente una mezcla gaseosa, dicho proceso comprende la etapa de:

- 20 a) poner en contacto una mezcla gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con uno o ambos de:

- i. un material de óxido mixto sólido del primer o quinto aspecto, y
  - ii. un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido del tercer o sexto aspecto,
- en el que la etapa a) se realiza a una temperatura de 500-1000 °C.

- 25 Los materiales de óxido mixto sólidos y los materiales de óxido mixto sólidos reducidos o parcialmente reducidos de la invención presentan una serie de ventajas sobre los materiales convencionales utilizados para catalizar las reacciones de reformado de hidrocarburos (por ejemplo el reformado en seco). Quizá de forma más notable, los materiales de óxido mixto sólidos y los materiales de óxido mixto sólidos reducidos o parcialmente reducidos de la invención utilizan una cantidad catalítica de níquel económico en lugar de una cantidad similar de un metal noble costoso. Más aún, a diferencia de los catalizadores convencionales, los materiales de óxido mixto sólidos y los
- 30 materiales de óxido mixto sólidos reducidos o parcialmente reducidos de la invención pueden catalizar reacciones de reformado de hidrocarburos a temperaturas tan bajas como 500 °C sin sufrir desactivación por sinterización, coquización o envenenamiento por azufre. De acuerdo con lo anterior, los materiales de óxido mixto sólidos y los materiales de óxido mixto sólidos reducidos o parcialmente reducidos de la invención representan un avance considerable en la mejora de la rentabilidad del reformado a escala industrial de hidrocarburos, tal como el metano.

- 35 En una realización, la etapa a) se realiza a una temperatura de 550-850 °C. Teniendo en cuenta que las reacciones de reformado de hidrocarburos suelen realizarse durante largos periodos de tiempo, unas temperaturas de reacción más bajas se traducen en un ahorro de costes significativo. A pesar de ello, se entiende que la formación de carbono se ve favorecida a temperaturas de operación más bajas, lo que puede tener un efecto perjudicial en el rendimiento de los catalizadores convencionales. Por el contrario, los materiales de óxido mixto sólidos y los materiales de óxido
- 40 mixto sólidos reducidos o parcialmente reducidos de la invención demuestran notables propiedades catalíticas en el rango de 550-850 °C durante periodos operativos de hasta 350 horas. De forma adecuada, la etapa a) se realiza a una temperatura de 550-800 °C. De forma más adecuada, la etapa a) se realiza a una temperatura de 575-800 °C. Aún de forma más adecuada, la etapa a) se realiza a una temperatura de 600-775 °C. Aún de forma más adecuada, la etapa a) se realiza a una temperatura de 650-750 °C.

- 45 En una realización, la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 10-120 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. De forma adecuada, la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 10-60 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. De forma más adecuada, la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 10-40 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. De forma aún más adecuada, la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 12-35 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.

- 50 En una realización, la etapa a) se realiza a una presión de 0.8-1.2 atmósferas. De forma adecuada, la etapa a) se realiza a una presión de 0.95-1.05 atmósferas.

En una realización, la mezcla gaseosa utilizada en la etapa a) comprende CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en una relación molar de 0.5:1-2:1. De forma adecuada, la mezcla gaseosa utilizada en la etapa a) comprende CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en una relación molar de 0.9:1-1.1:1.

En una realización, la mezcla gaseosa utilizada en la etapa a) es un biogás. Se entenderá que el biogás se refiere a una mezcla de gases, que incluye al menos  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , producidos por la descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno. Los biogases normalmente comprenden además pequeñas cantidades de uno o más de  $\text{H}_2\text{S}$ , humedad y siloxanos.

- 5 En una realización, el proceso de reformado catalítico puede ser un proceso de reformado en seco, birreformado o trirreformado, o una combinación de dos o más de los mismos. De forma adecuada, el proceso de reformado catalítico es un proceso de reformado en seco.

En una realización, el proceso de reformado catalítico se realiza de acuerdo con un régimen de lecho fijo.

#### Ejemplos

- 10 A continuación se describirán, solo con fines ilustrativos, uno o más ejemplos de la invención con referencia a las figuras acompañantes, en las que:

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras  $\text{LaZrO}$ , LNZ2, LNZ5 y LNZ10 como se prepararon.

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra reducida de LNZ10.

- 15 La Fig. 3 muestra los espectros Raman de las muestras LNZ2, LNZ5 y LNZ10.

La Fig. 4 muestra imágenes SEM de las muestras LNZ2 (izquierda), LNZ5 (centro) y LNZ10 (derecha).

La Fig. 5 muestra los patrones TPR de las muestras  $\text{LaZrO}$ , LNZ2, LNZ5 y LNZ10.

La Fig. 6 muestra las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras  $\text{LaZrO}$ , LNZ2, LNZ5 y LNZ10.

- 20 La Fig. 7 muestra la influencia de la carga metálica de Ni (0, 2, 5, 10 % en peso de Ni) sobre la actividad catalítica y la estabilidad. (a) Conversión de  $\text{CH}_4$ ; (b) Conversión de  $\text{CO}_2$ ; (c) Relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Condiciones de reacción:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ,  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV} = 30000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

La Fig. 8 muestra la influencia de la temperatura en la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador LNZ10 con base de 10 % en peso de Ni. (a) Conversión de  $\text{CH}_4$ ; (b) Conversión de  $\text{CO}_2$ ; (c) Relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Condiciones de reacción:  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ;  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{WHSV} = 30000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

- 25 La Fig. 9 muestra la influencia de la velocidad espacial en la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador LNZ10 con base de 10 % en peso de Ni. (a) Conversión de  $\text{CH}_4$ ; (b) Conversión de  $\text{CO}_2$ ; (c) Relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Condiciones de reacción:  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ;  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{WHSV} = 15000, 30000 \text{ y } 60000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

La Fig. 10 muestra la prueba de estabilidad a largo plazo del catalizador LNZ10 con base de 10 % en peso de Ni. Condiciones de reacción:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ,  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV} = 30000 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

- 30 Ejemplo 1 - Síntesis de materiales de óxido mixto sólidos

#### Síntesis general

El protocolo general para preparar los materiales de óxido mixto sólidos a base de pirocloro es el siguiente: Los precursores utilizados para La, Ni y Zr fueron nitrato de lantano [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], nitrato de níquel [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] y nitrato de circonilo [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], respectivamente. La cantidad necesaria de sales de nitrato se disolvió por separado en agua desionizada y después se mezcló con una solución de ácido cítrico (CA) en una relación molar de CA:metal = 0.6:1. La solución se agitó durante 10 min y se concentró en el rotavapor. La mezcla resultante se transfirió a una placa de Petri y se secó a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  al aire durante toda la noche. Los precursores de nitrato empezaron a descomponerse lo que quedó patente por la liberación de  $\text{NO}_x$ . El material resultante luego se trituro hasta obtener un polvo fino y se calcinó a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h.

- 40 Se preparó el pirocloro puro  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y se etiquetó como  $\text{LaZrO}$  para simplificar. A continuación se preparó una serie de materiales de óxido mixto sólidos a base de pirocloro que contenían Ni mediante la sustitución de Zr por Ni para obtener materiales con una carga teórica de Ni del 2, 5 y 10 % en peso, etiquetados respectivamente como LNZ2, LNZ5 y LNZ10. A continuación se indican las cantidades respectivas de los precursores metálicos utilizados en la preparación de 1 g de cada muestra:

- 45  $\text{LaZrO}$  (0 % en peso de Ni) (Ejemplo de referencia)

$[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] - 1.51 \text{ g}$

$[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] - 1.19 \text{ g}$

LNZ2 (2 % en peso de Ni) (Ejemplo de referencia)

[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 1.53 g

[ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 1.08 g

[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 0.10 g

LNZ5 (5 % en peso de Ni)

5 [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 1.55 g

[ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 0.93 g

[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 0.25 g

LNZ10 (10 % en peso de Ni)

[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 1.60 g

10 [ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 0.68 g

[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] - 0.49 g

Ejemplo 2 - Caracterización de materiales de óxido mixto sólidos

Análisis por difracción de rayos X

15 La Fig. 1 muestra el patrón de difracción de rayos X para LaZrO, LNZ2, LNZ5 y LNZ10. La fase cristalina de pirocloro (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) está claramente presente en todas las muestras. A mayores cargas de Ni (por ejemplo LNZ10), está presente una segunda fase cristalina atribuible a la estructura cristalina de Ruddlesden-Popper.

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X para el LNZ10 reducido. Es evidente que tanto la fase cristalina de pirocloro como la fase cristalina de Ruddlesden-Popper permanecen en la muestra reducida.

Espectroscopia Raman

20 La Fig. 3 muestra los espectros Raman de LNZ2, LNZ5 y LNZ10. Es evidente que las bandas Raman son nítidas y ordenadas, lo que indica la presencia de una estructura de pirocloro ordenada, en lugar de una estructura de fluorita desordenada. El primer pico intenso corresponde al modo de estiramiento La-O interno E<sub>g</sub>, y los otros dos picos corresponden a los modos T<sub>2g</sub> del pirocloro.

Microscopía electrónica de barrido

25 La Fig. 4 muestra imágenes SEM de LNZ2, LNZ5 y LNZ10. La morfología porosa de las muestras es clara en las imágenes.

Análisis de rayos X de energía dispersiva

30 El análisis EDX se llevó a cabo durante los experimentos SEM. La Tabla 1 a continuación muestra la composición química de las muestras LNZ2, LNZ5 y LNZ10 obtenida a partir del análisis EDX. De la tabla se desprende claramente que las cargas reales de Ni se aproximan bastante a los valores nominales, lo que corrobora el éxito del método de síntesis.

Tabla 1: Composición química de LNZ2, LNZ5 y LNZ10 según se determina mediante el análisis EDX

|       | % en peso de O | % en peso de Ni | % en peso de Zr | % en peso de La |
|-------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| LNZ2  | 14.6 +/- 0.1   | 3.1 +/- 0.3     | 29.4 +/- 0.2    | 52.5 +/- 0.3    |
| LNZ5  | 12.3 +/- 0.1   | 6.6 +/- 0.3     | 25.4 +/- 0.1    | 55.6 +/- 0.3    |
| LNZ10 | 15.5 +/- 0.1   | 11.6 +/- 0.3    | 20.4 +/- 0.1    | 52.5 +/- 0.3    |

Análisis de reducción programada por temperatura

35 Se utilizó el análisis TPR para registrar la temperatura a la que las muestras se reducen (consumen hidrógeno). El análisis (véase la Fig. 5) muestra que el soporte LaZrO apenas es reducible, por lo que los picos de consumo de hidrógeno de LNZ2, LNZ5 y LNZ10 se atribuyen principalmente a la reducción del níquel únicamente.

El patrón TPR en la Fig. 5 muestra que para LN22 y LN25, el perfil TPR es muy similar. Sin embargo, para LN210, es visible un pico adicional, que indica la presencia de una estructura diferente que contiene níquel. Este resultado parece corroborar el análisis de XRD que indica que LN210 contiene fases cristalinas tanto de pirocloro como de Ruddlesden-Popper.

## 5 Propiedades de textura

La Fig. 6 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras LN22, LN25 y LN210 como se prepararon. Las isotermas se pueden clasificar como "tipo IV", que es característico de los materiales mesoporosos.

A continuación, la tabla 2 describe las propiedades texturales de las muestras LaZrO, LN22, LN25 y LN210.

Tabla 2: Propiedades texturales de LaZrO, LN22, LN25 y LN210

| Muestra | Área de superficie (m <sup>2</sup> /g) | Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g) | Tamaño de poros promedio (nm) |
|---------|----------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| LaZrO   | 13                                     | 0.110                                 | 3.05                          |
| LN22    | 7                                      | 0.057                                 | 3.41                          |
| LN25    | 9                                      | 0.046                                 | 4.31                          |
| LN210   | 11                                     | 0.091                                 | 4.31                          |

## Ejemplo 3 - Pruebas de actividad catalítica

### Protocolo general

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de flujo continuo de ¼ de pulgada, a una presión de 1 atmósfera y una relación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> de 1. Antes de la reacción, las muestras se activaron en H<sub>2</sub>/He durante 1 h a 700 °C.

### Efecto de la carga de níquel

La Fig. 7 muestra la influencia de la carga metálica (0-10 % en peso) sobre la actividad catalítica y la estabilidad de las muestras reducidas a 650 °C. La actividad se expresa en términos de conversión de CH<sub>4</sub> (Fig. 7(a)) y de CO<sub>2</sub> (Fig. 7(b)). La Fig. 7(c) exhibe la relación H<sub>2</sub>/CO, que da una indicación de la distribución de los productos. Se observa que el aumento de la carga de níquel del catalizador produce un incremento tanto de la actividad catalítica como de la estabilidad. El pirocloro de zirconato de lantano solo (LaZrO) y la muestra al 2 % de Ni (LN22) no muestran actividad para el reformado en seco. Por el contrario, la muestra al 5 % de Ni (LN25) muestra una buena actividad catalítica. La muestra al 10 % de Ni (LN210) muestra un rendimiento sobresaliente, que es comparable o incluso superior a los niveles de actividad conseguidos utilizando costosos catalizadores basados en metales nobles. Esta muestra (LN210) se sometió a pruebas bajo diferentes condiciones de reacción.

### Efecto de la temperatura

Las propiedades catalíticas de la muestra reducida de LN210 se probaron a varias temperaturas. La Fig. 8 muestra que pueden alcanzarse niveles de conversión notables utilizando LN210 incluso cuando se trabaja a temperaturas tan bajas como 600 °C, que de otro modo provocarían el envenenamiento de algunos otros catalizadores debido a la formación de carbono. Los resultados a 700 °C en términos de conversión de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son excepcionales, con una relación H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis producido cercana a 1 (el máximo impuesto por la termodinámica), lo que ilustra la utilidad del material para el reciclado químico de CO<sub>2</sub>.

### Efecto de la velocidad espacial

La velocidad espacial está directamente relacionada con el volumen del reactor necesario para realizar el experimento y, por tanto, con el coste del proceso. Como consecuencia, es importante encontrar la condición óptima para ejecutar el proceso con el fin de minimizar el coste de capital en una aplicación real para el procesamiento de combustible.

El rendimiento catalítico de la muestra reducida de LN210 se probó a diferentes velocidades espaciales. La Fig. 9 muestra que, aunque no hay diferencias significativas entre el WHSV de 15 y 30 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, el uso de 60 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> tiene un efecto sobre el rendimiento del catalizador.

## Pruebas de estabilidad

La estabilidad a largo plazo de los catalizadores de reformado de hidrocarburos es un factor clave para el escalado industrial. Muchos catalizadores se desactivan con el tiempo debido a un proceso de coquización (formación de carbono) o de sinterización del metal.

5 Las propiedades catalíticas de la muestra reducida de LNZ10 se probaron durante un largo periodo de tiempo para investigar la estabilidad del material. La Fig. 10 muestra que cuando se probó durante un periodo de 350 horas, la muestra reducida de LNZ10 sólo presentó una disminución del 6 % en la actividad, subrayando así las excepcionales propiedades de estabilidad a largo plazo del material.

10 Aunque en el presente documento se han descrito realizaciones específicas de la invención con fines de referencia e ilustración, un experto en la técnica podrá apreciar diversas modificaciones sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un material de óxido mixto sólido adecuado para uso en la catalización de una reacción de reformado en seco de metano, en el que el material de óxido mixto sólido comprende una primera fase cristalina, la primera fase cristalina es atribuible a una estructura cristalina de pirocloro, y en el que el material de óxido mixto sólido comprende 3.5-25.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido, y en el que la primera fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (I) que se muestra a continuación



(I)

en la que

- 10 A es al menos un catión trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B es una mezcla de

- i. al menos un catión tetravalente o trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Zr, Ti, Cr, Mn y Mo, y
- 15 ii. un catión divalente de Ni.

2. El material de óxido mixto sólido de la reivindicación 1, en el que se aplica una cualquiera o más de las siguientes afirmaciones (A)-(C):

(A) el material de óxido mixto sólido comprende 5.0-25.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido;

- 20 (B) el material de óxido mixto sólido comprende 7.5-20.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido;

(C) el material de óxido mixto sólido comprende 9.0-15.0 % de níquel en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.

- 25 3. El material de óxido mixto sólido de cualquier reivindicación anterior, en el que se aplica una de las siguientes afirmaciones (A) y (B):

(A) A es un catión trivalente de La, y opcionalmente uno o más de otros cationes trivalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B es una mezcla de

- 30 i. un catión tetravalente de Zr, y opcionalmente uno o más de otros cationes tetravalentes o trivalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Cr, Mn y Mo, y

ii. un catión divalente de Ni;

(B) A es un catión trivalente de La y B es una mezcla de un catión divalente de Ni y un catión tetravalente de Zr.

- 35 4. El material de óxido mixto sólido de cualquier reivindicación anterior, en el que el material de óxido mixto sólido comprende una segunda fase cristalina, la segunda fase cristalina es atribuible a una estructura cristalina de Ruddlesden-Popper.

5. El material de óxido mixto sólido de la reivindicación 4, en el que la segunda fase cristalina tiene una composición de acuerdo con la fórmula general (II) que se muestra a continuación



(II)

- 40 en la que

A' es al menos un catión trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sc, Y y Eu; y

B' es un catión divalente de Ni, y opcionalmente, uno o más de otros cationes divalentes, trivalentes o tetravalentes de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cu, Ti y Zr.

6. El material de óxido mixto sólido de la reivindicación 5, en el que A' es un catión trivalente de La y B' es un catión divalente de Ni.
7. El material de óxido mixto sólido de cualquier reivindicación anterior, en el que se aplica ya sea una o ambas de las siguientes afirmaciones (A)-(B):
- 5 (A) el material de óxido mixto sólido comprende 15.0-35.0 % de circonio en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido;
- (B) el material de óxido mixto sólido comprende 48.0-60.0 % de lantano en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.
- 10 8. El material de óxido mixto sólido de cualquier reivindicación anterior, en el que se aplica una cualquiera o más de las siguientes afirmaciones (A)-(F):
- (A) el área de superficie del material de óxido mixto sólido es de 5-25 m<sup>2</sup>/g;
- (B) el volumen de poros del material de óxido mixto sólido es de 0.02-0.2 cm<sup>3</sup>/g;
- (C) el tamaño promedio de los poros del material de óxido mixto sólido es de 2-10 nm;
- (D) el material de óxido mixto sólido está en la forma de polvo, gránulo o espuma;
- 15 (E) el material de óxido mixto sólido es autoportante;
- (F) el material de óxido mixto sólido comprende además 0.001-0.5 % de al menos un promotor en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido, y en el que el al menos un promotor se selecciona del grupo que consiste en Sn, Ba, Ca, Mg, Ce, Sr, K, Pt, Rh, Pd, Mo, Ag, Au, Ru, Zn, Cu, Co e Ir.
- 20 9. Un proceso para la preparación de un material de óxido mixto sólido según se reivindica en cualquier reivindicación anterior, dicho proceso comprende las etapas de:
- a) proporcionar una mezcla que comprende
- i. al menos un solvente;
- ii. precursores metálicos, las cantidades respectivas de los precursores metálicos son suficientes para formar una fase cristalina de pirocloro en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c), y
- 25 iii. al menos un agente quelante;
- b) secar la mezcla de la etapa a); y
- c) tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura mayor de 800 °C,
- en el que al menos uno de los precursores metálicos mezclados en la etapa a) es un precursor de níquel en una cantidad suficiente para proporcionar un contenido de níquel en el material de óxido mixto sólido que resulta de la
- 30 etapa c) del 3.5-25.0 % en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que se aplica una cualquiera o más de las siguientes afirmaciones (A)-(E):
- (A) el al menos un solvente se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol y acetona;
- (B) el al menos un solvente es agua;
- (C) el al menos un agente quelante se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, EDTA, EDTA disódico, EDTA trisódico, EGTA y ácido succínico;
- 35 (D) el al menos un agente quelante es ácido cítrico;
- (E) los precursores metálicos se seleccionan de óxidos metálicos y nitratos metálicos.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que se aplica una cualquiera o más de las siguientes afirmaciones (A)-(I):
- 40 (A) la mezcla de la etapa a) comprende al menos un agente quelante en una cantidad suficiente para dar una relación molar de agente quelante total a metal en la mezcla de (0.3-1.0):1;
- (B) la mezcla de la etapa a) comprende al menos un agente quelante en una cantidad suficiente para dar una relación molar del agente quelante total a metal en la mezcla de (0.45-0.75):1;

- (C) la etapa c) comprende tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura de 800-1500 °C;
- (D) la etapa c) comprende tratar térmicamente el material sólido que resulta de la etapa b) a una temperatura de 900-1100 °C;
- 5 (E) la etapa c) se realiza durante 4-24 horas;
- (F) la etapa c) se realiza durante 6-10 horas;
- (G) antes de la etapa c), el material sólido que resulta de la etapa b) se muele o se tritura;
- (H) la etapa b) comprende el secado de la mezcla de la etapa a) a una temperatura de 60-150 °C en aire;
- (I) la mezcla proporcionada en la etapa a) comprende además:
- 10 iv. al menos un precursor promotor a base de Sn, Ba, Ca, Mg, Ce, Sr, K, Pt, Rh, Pd, Mo, Ag, Au, Ru, Zn, Cu, Co o Ir en una cantidad suficiente para proporcionar un contenido de promotor en el material de óxido mixto sólido que resulta de la etapa c) del 0.001-0.5 % en peso en relación con el peso total del material de óxido mixto sólido.
12. Un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido, en el que el material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido es una forma reducida o parcialmente reducida del material de óxido mixto sólido según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 15 13. Un proceso para la preparación de un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido según se reivindica en la reivindicación 12, el proceso comprende la etapa de:
- a) reducir o reducir parcialmente el material de óxido mixto sólido según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 20 14. Un proceso para reformar catalíticamente una mezcla gaseosa, dicho proceso comprende la etapa de:
- a) poner en contacto una mezcla gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con ya sea uno o ambos de:
- i. un material de óxido mixto sólido según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y
- ii. un material de óxido mixto sólido reducido o parcialmente reducido según se reivindica en la reivindicación 12, en el que la etapa a) se realiza a una temperatura de 500-1000 °C.
- 25 15. El proceso de la reivindicación 14, en el que se aplica una cualquiera o más de las siguientes afirmaciones (A)-(H):
- (A) la etapa a) se realiza a una temperatura de 550-850 °C;
- (B) la etapa a) se realiza a una temperatura de 550-800 °C;
- (C) la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 10-120 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>;
- 30 (D) la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 10-40 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>;
- (E) la etapa a) se realiza a una velocidad espacial (WHSV) de 10-35 Lg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>;
- (F) el proceso es un proceso de reformado en seco, birreformado o trirreformado, o una combinación de dos o más de los mismos;
- (G) el proceso es un proceso de reformado en seco;
- 35 (H) el proceso se realiza de acuerdo con un régimen de lecho fijo.



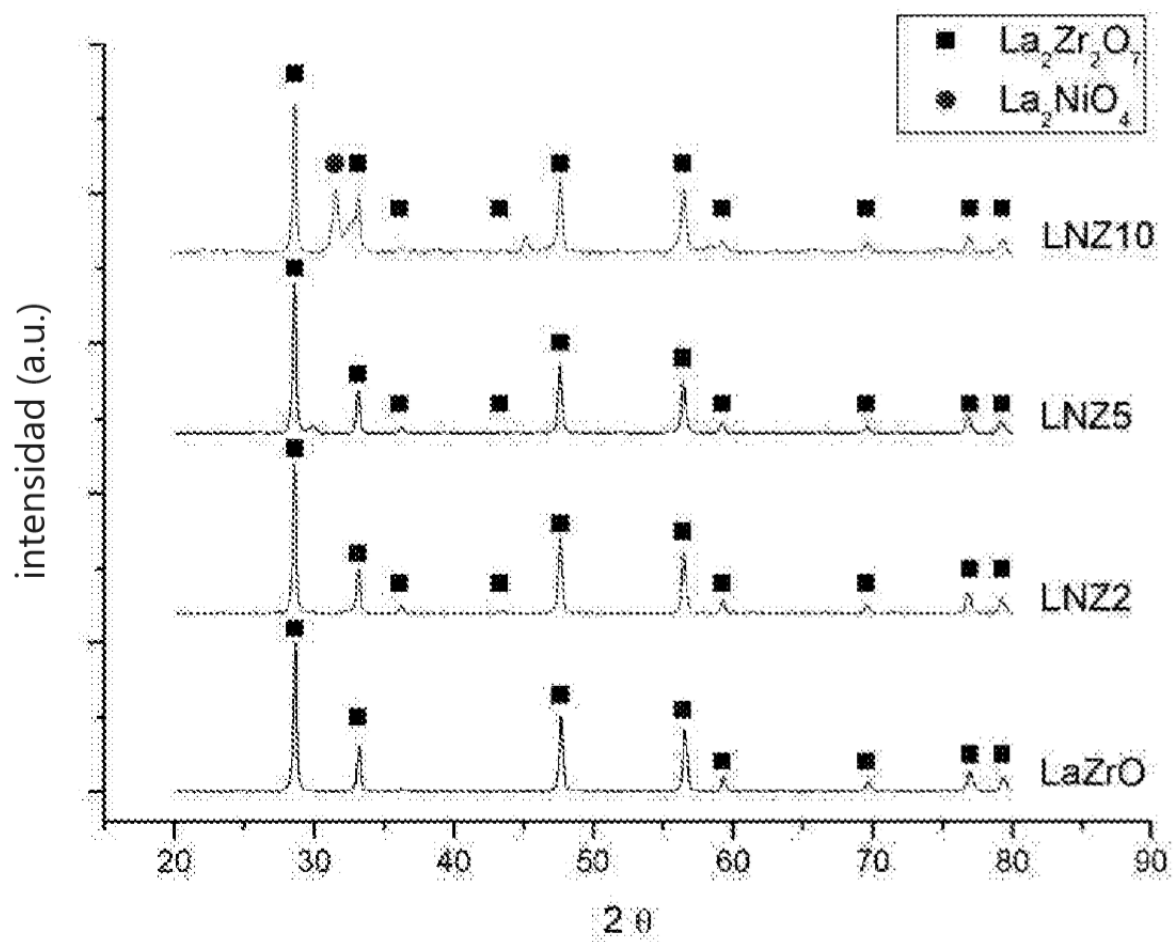


FIG. 1

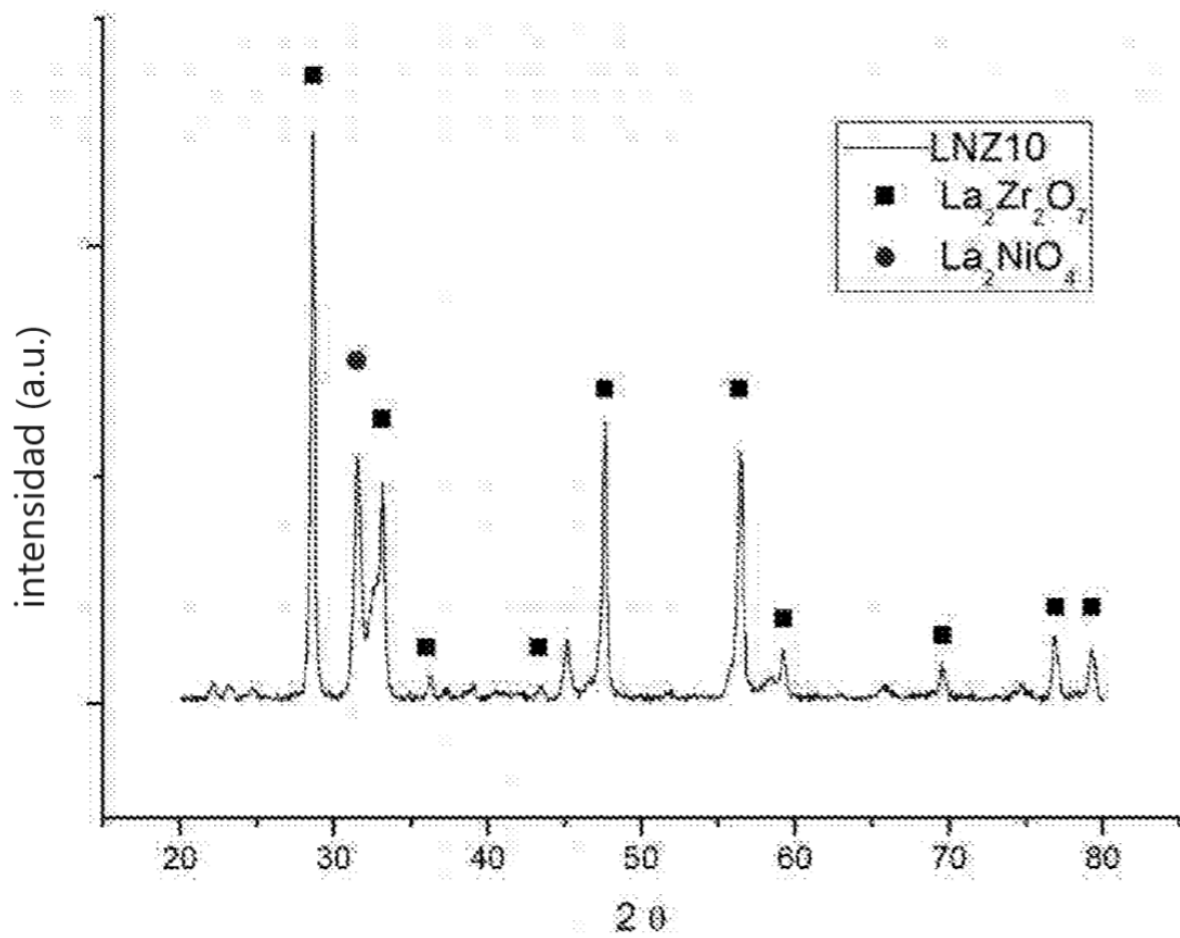


FIG. 2

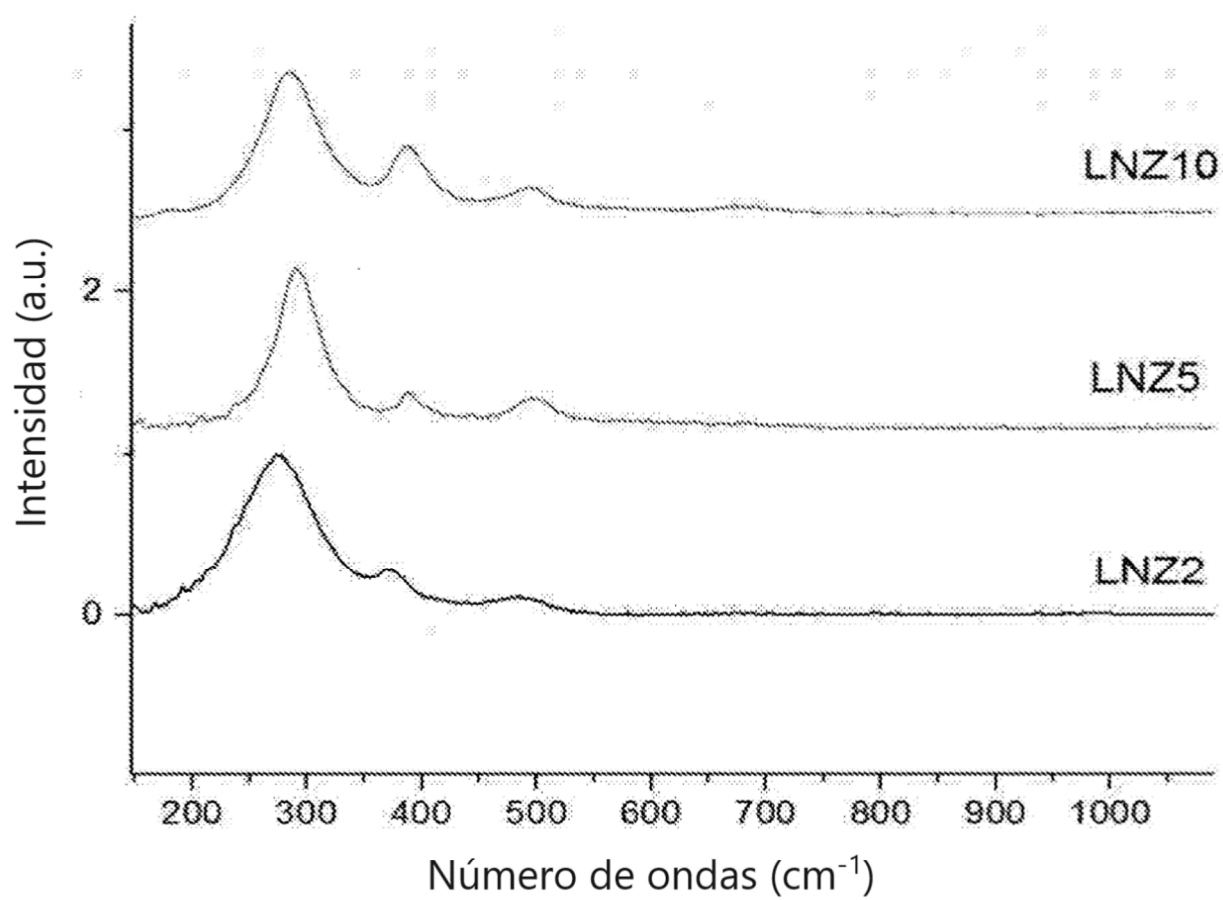


FIG. 3



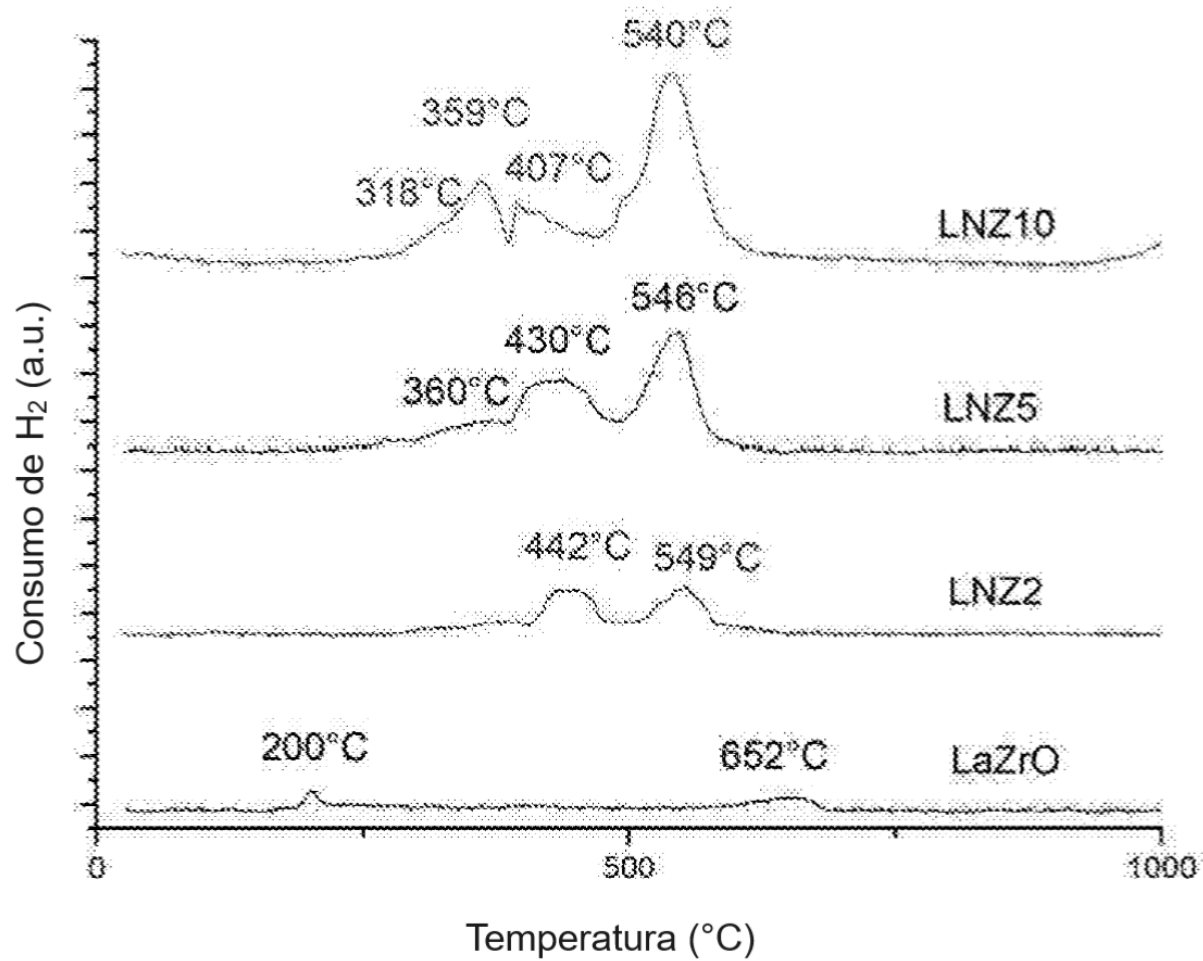


FIG. 5

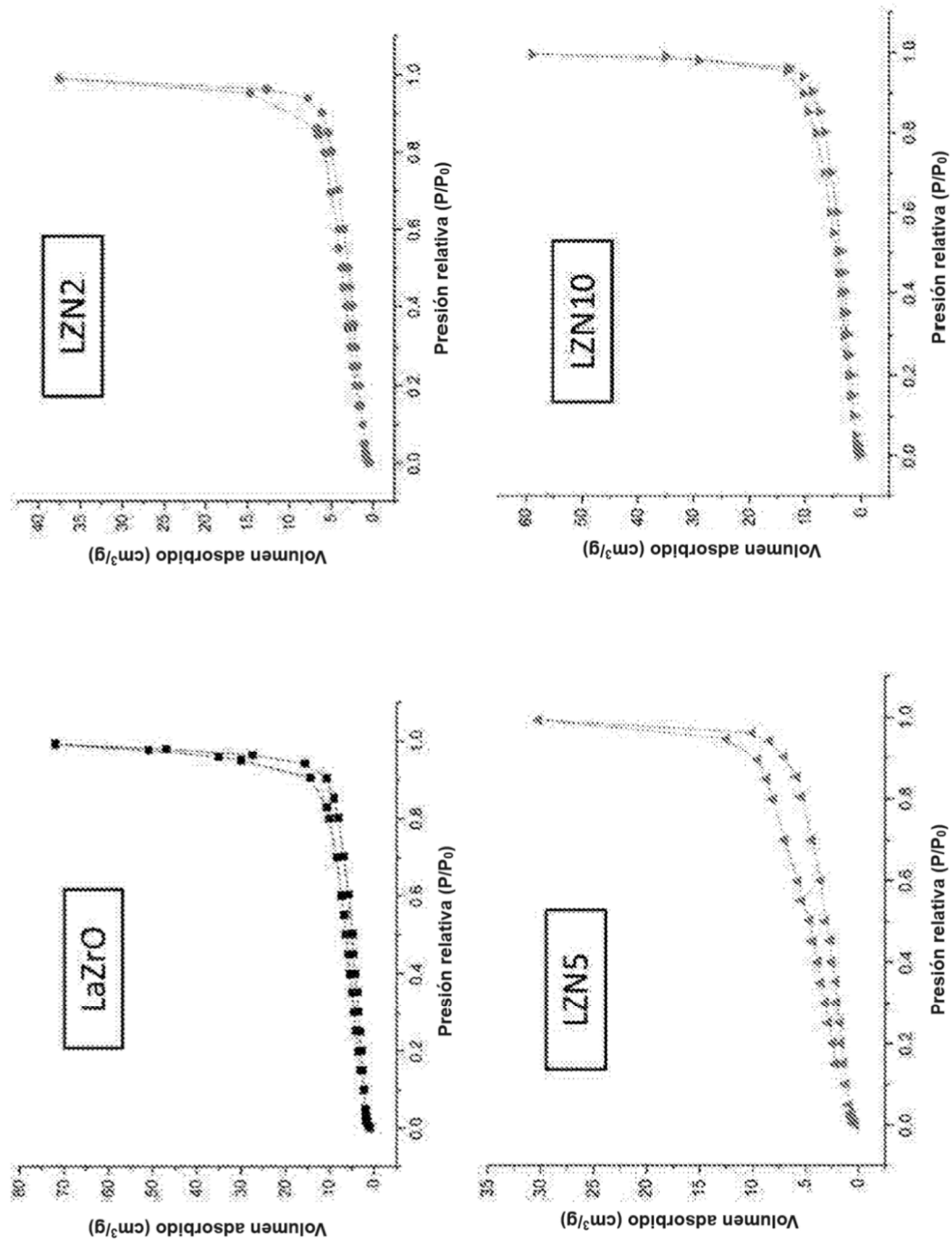


FIG. 6

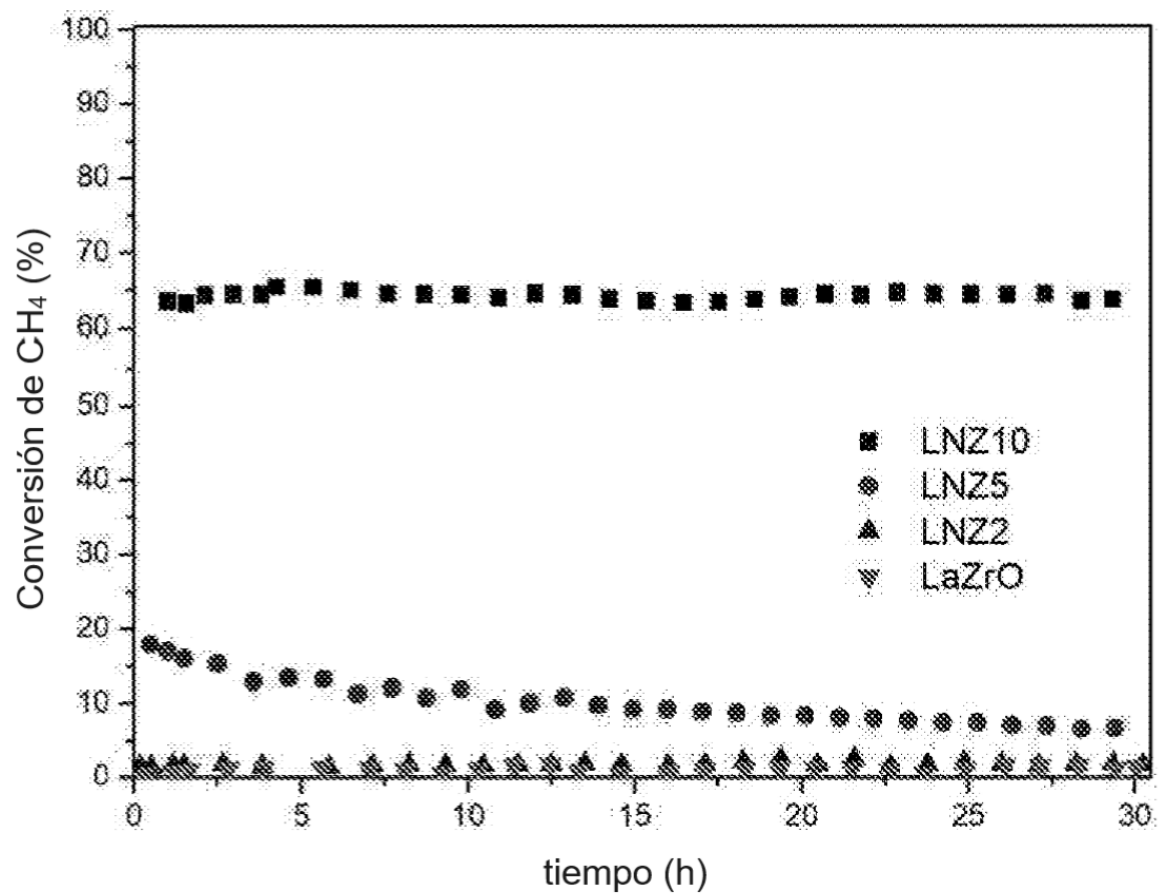


FIG. 7(a)

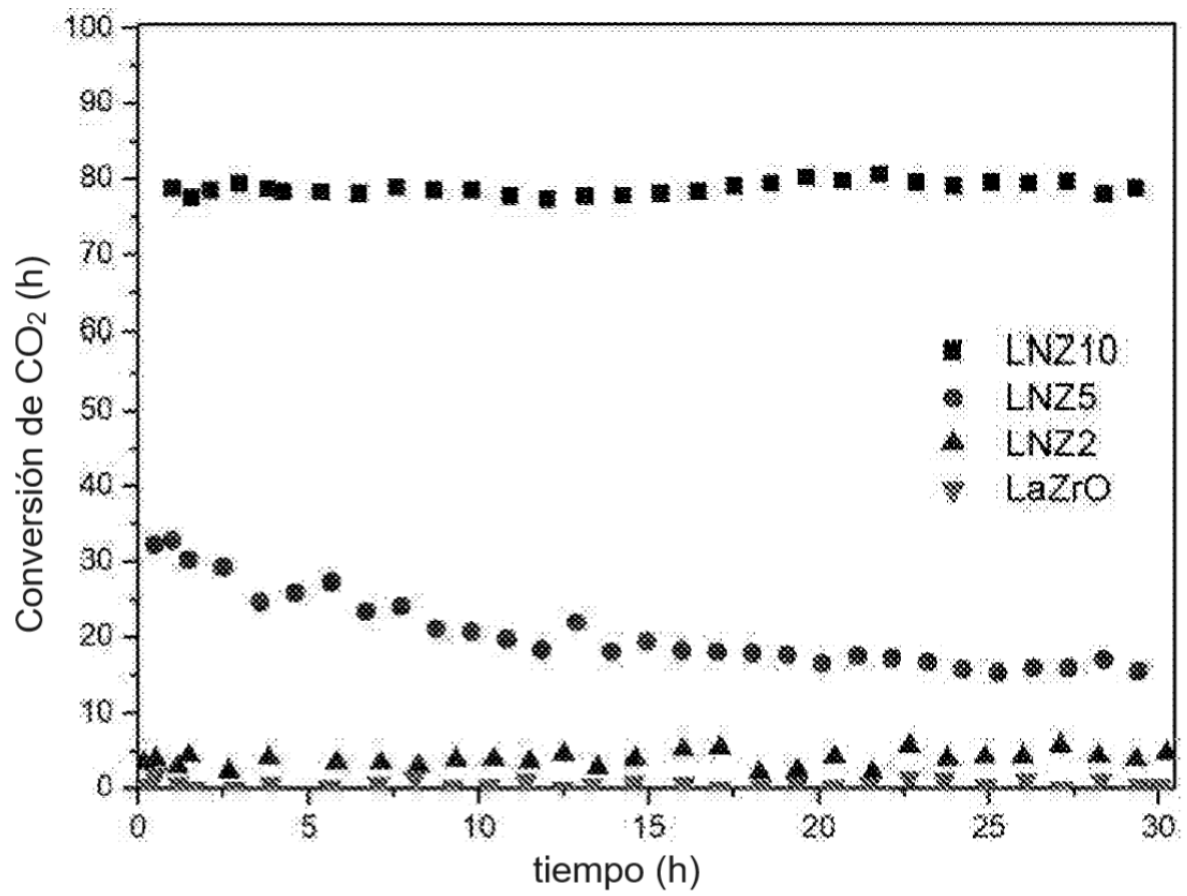


FIG. 7(b)



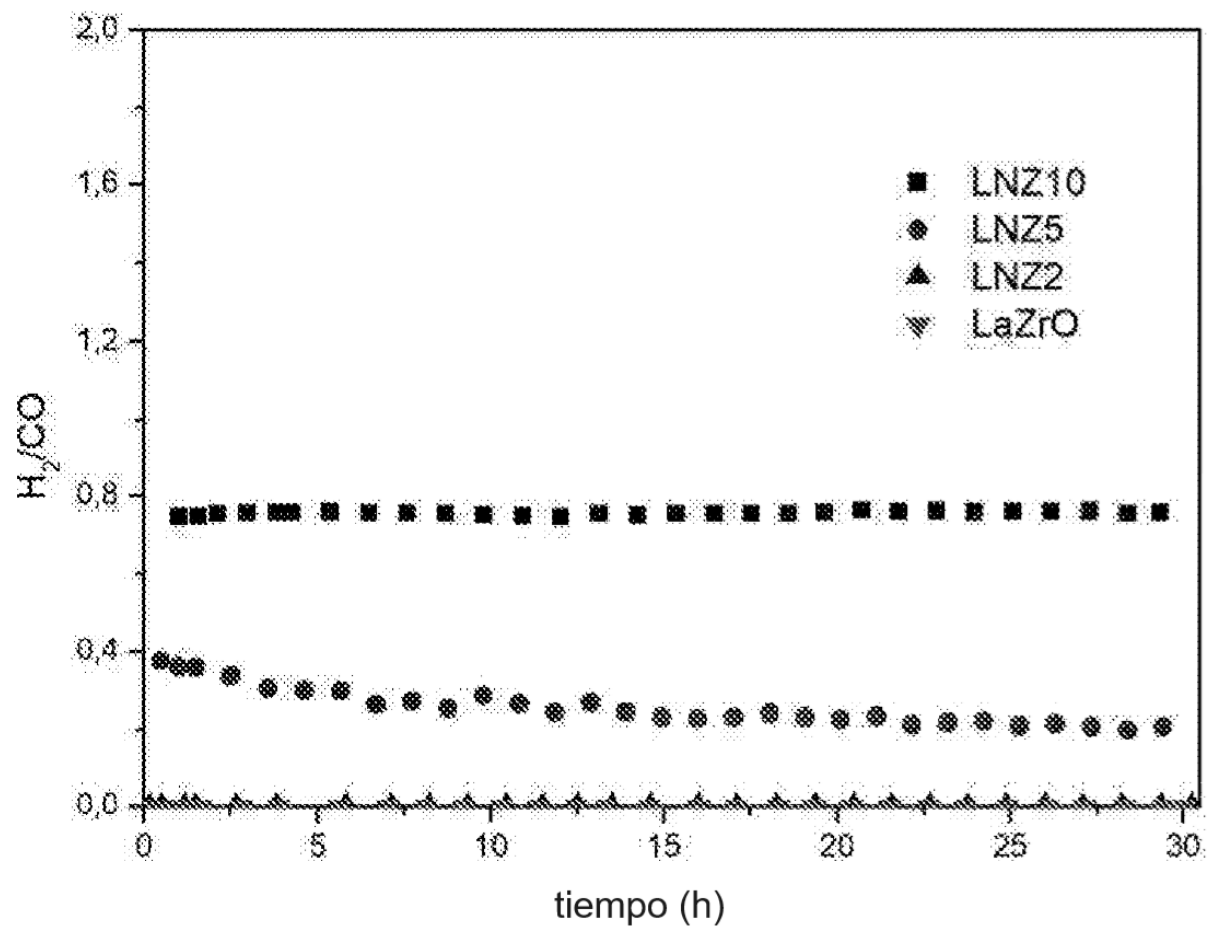


FIG. 7(c)

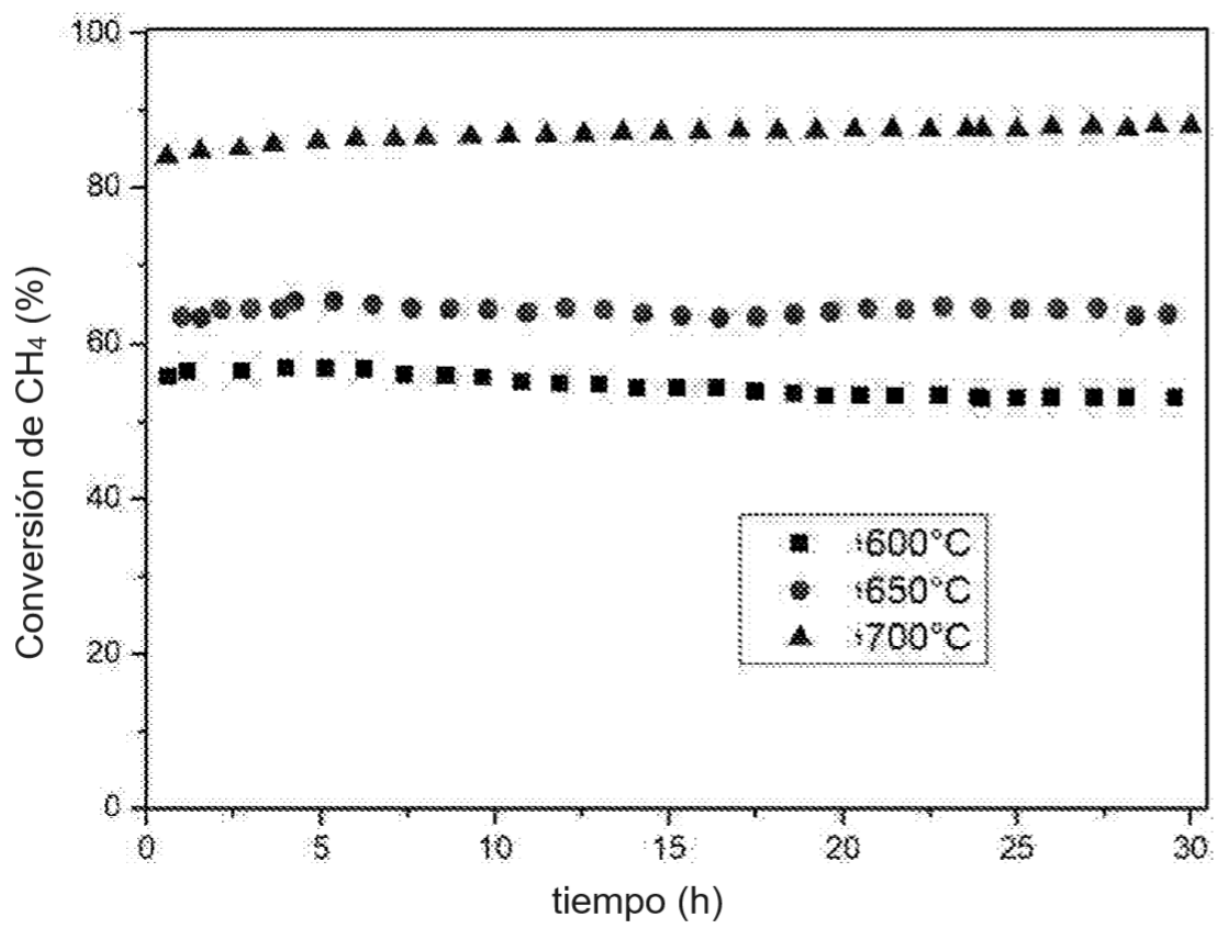


FIG. 8(a)

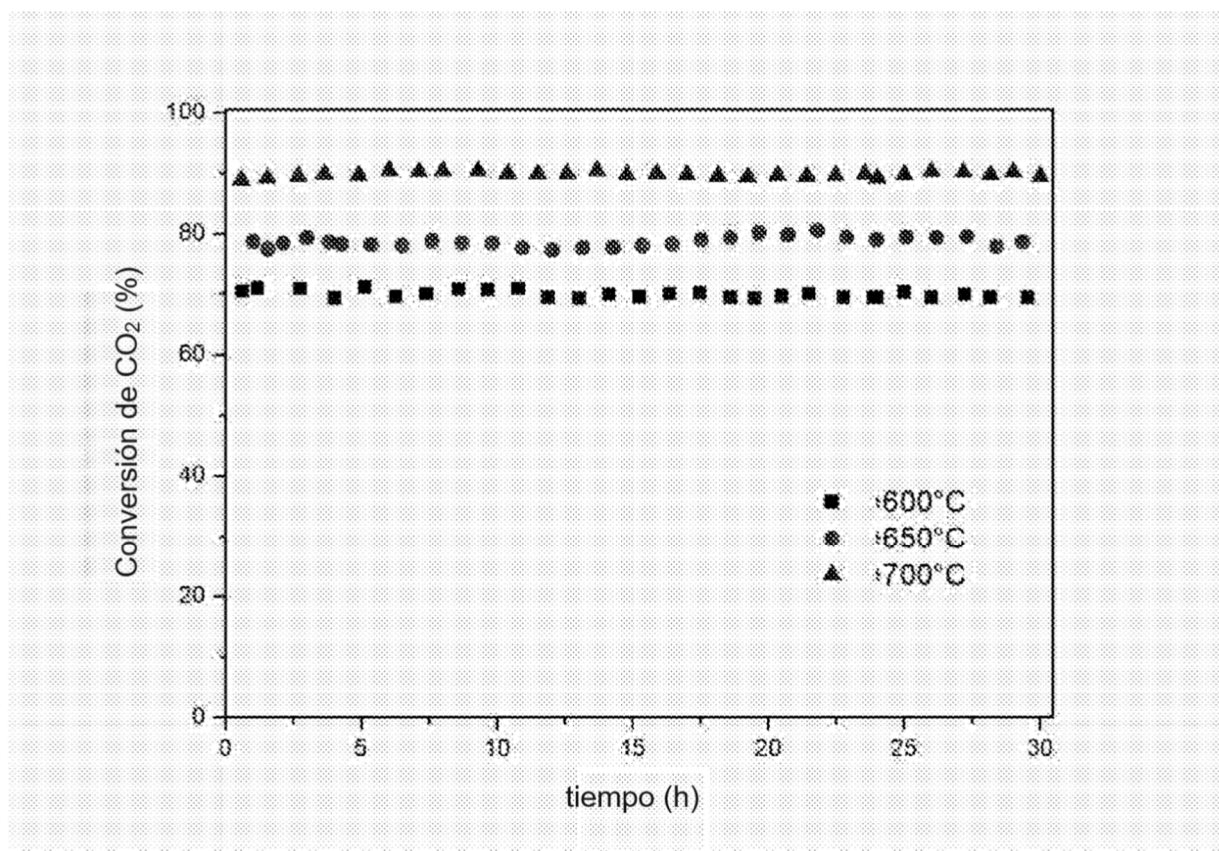


FIG. 8(b)

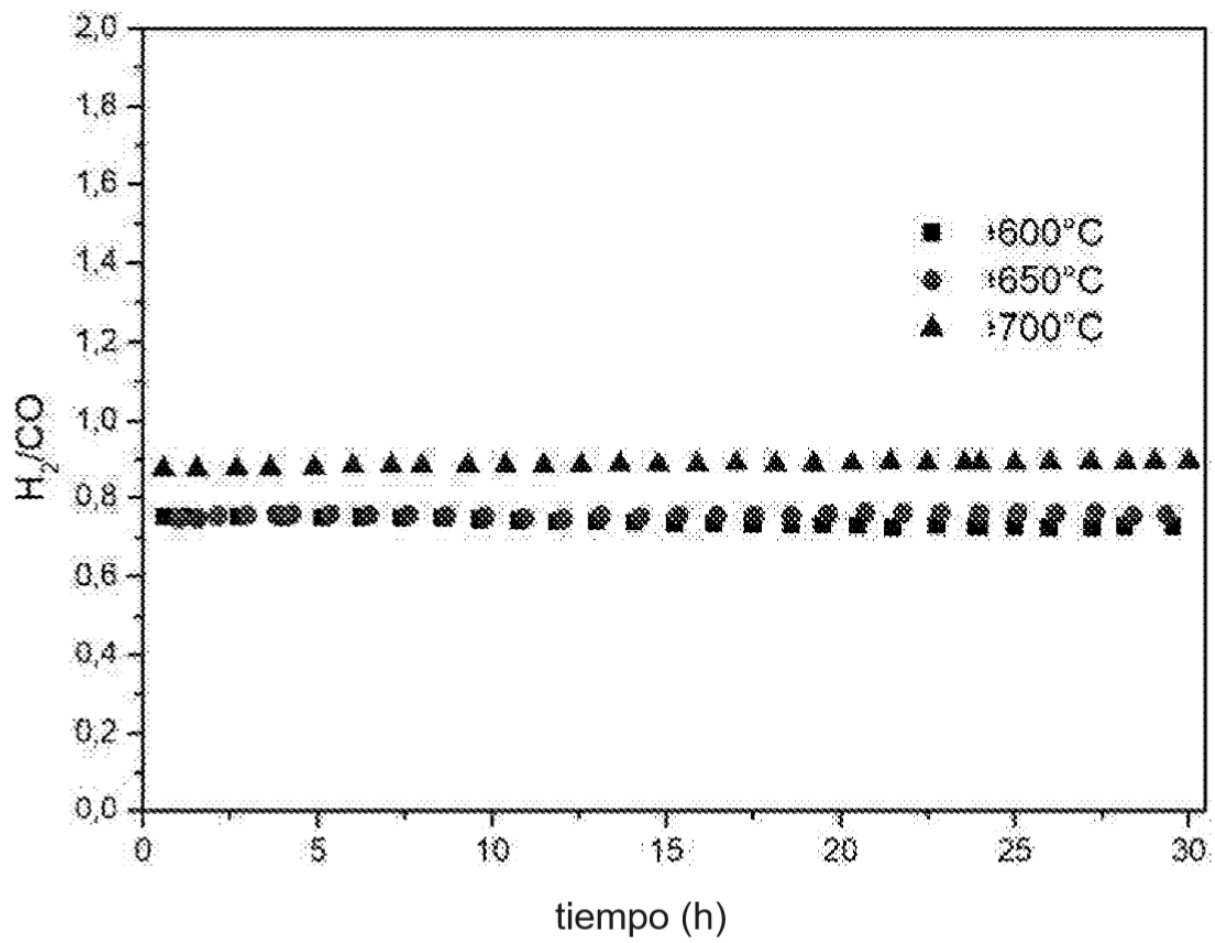


FIG. 8(c)

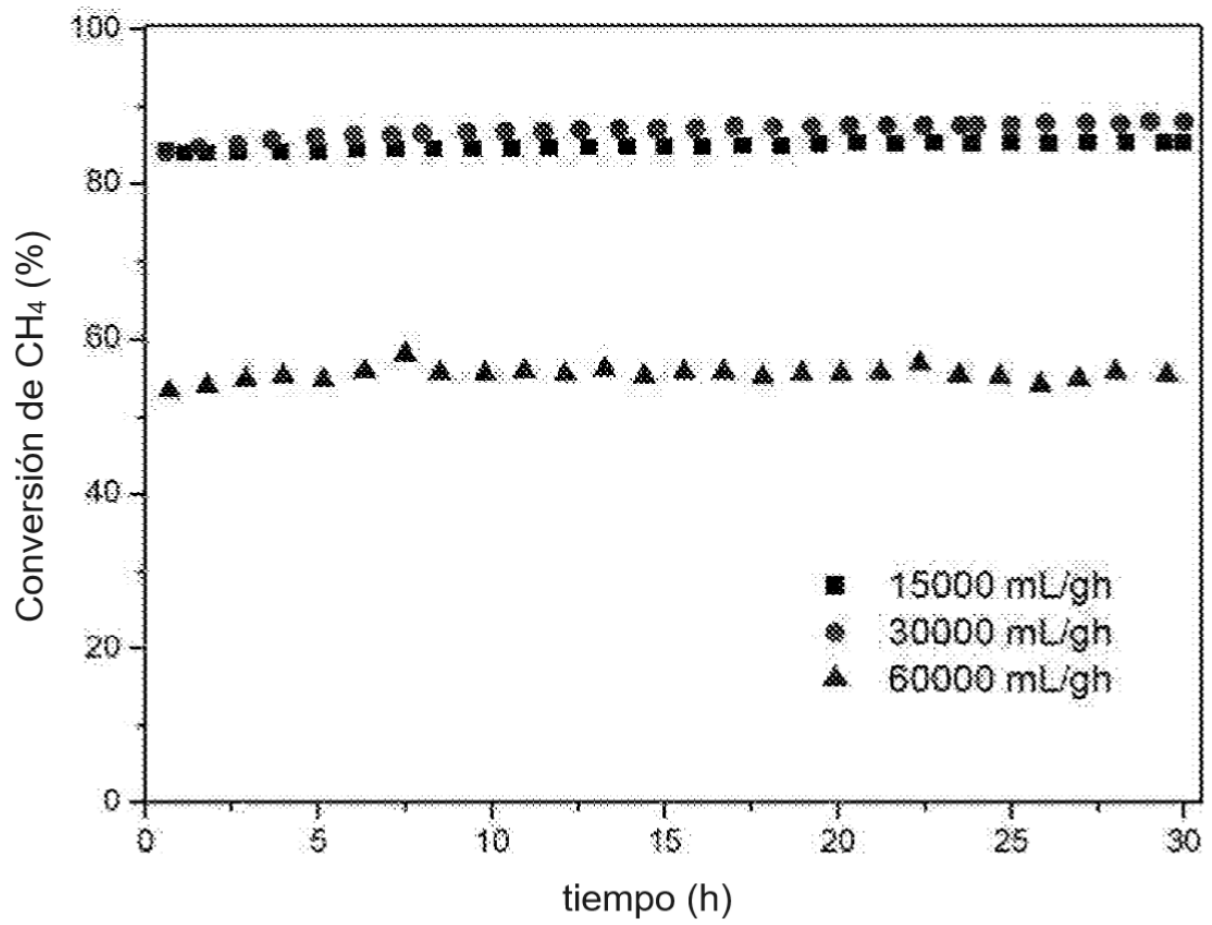


FIG. 9(a)

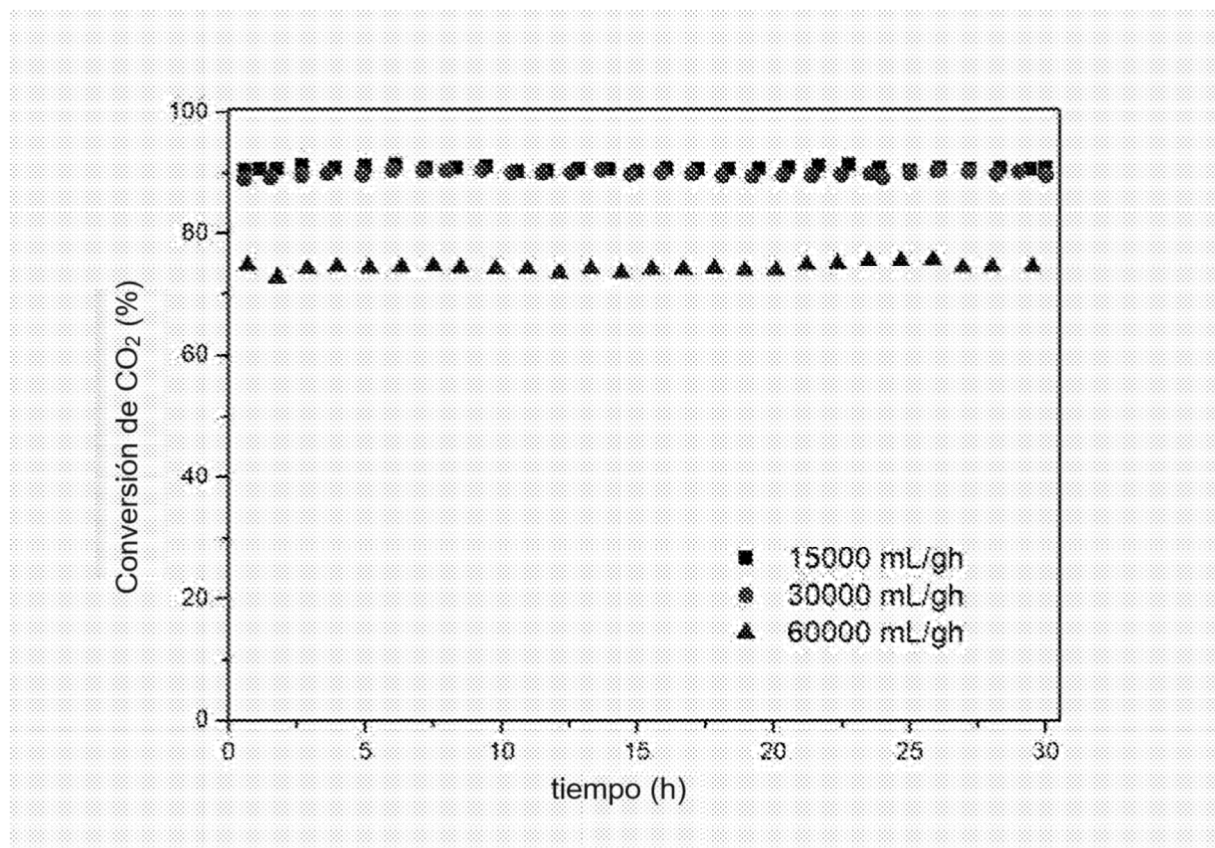


FIG. 9(b)

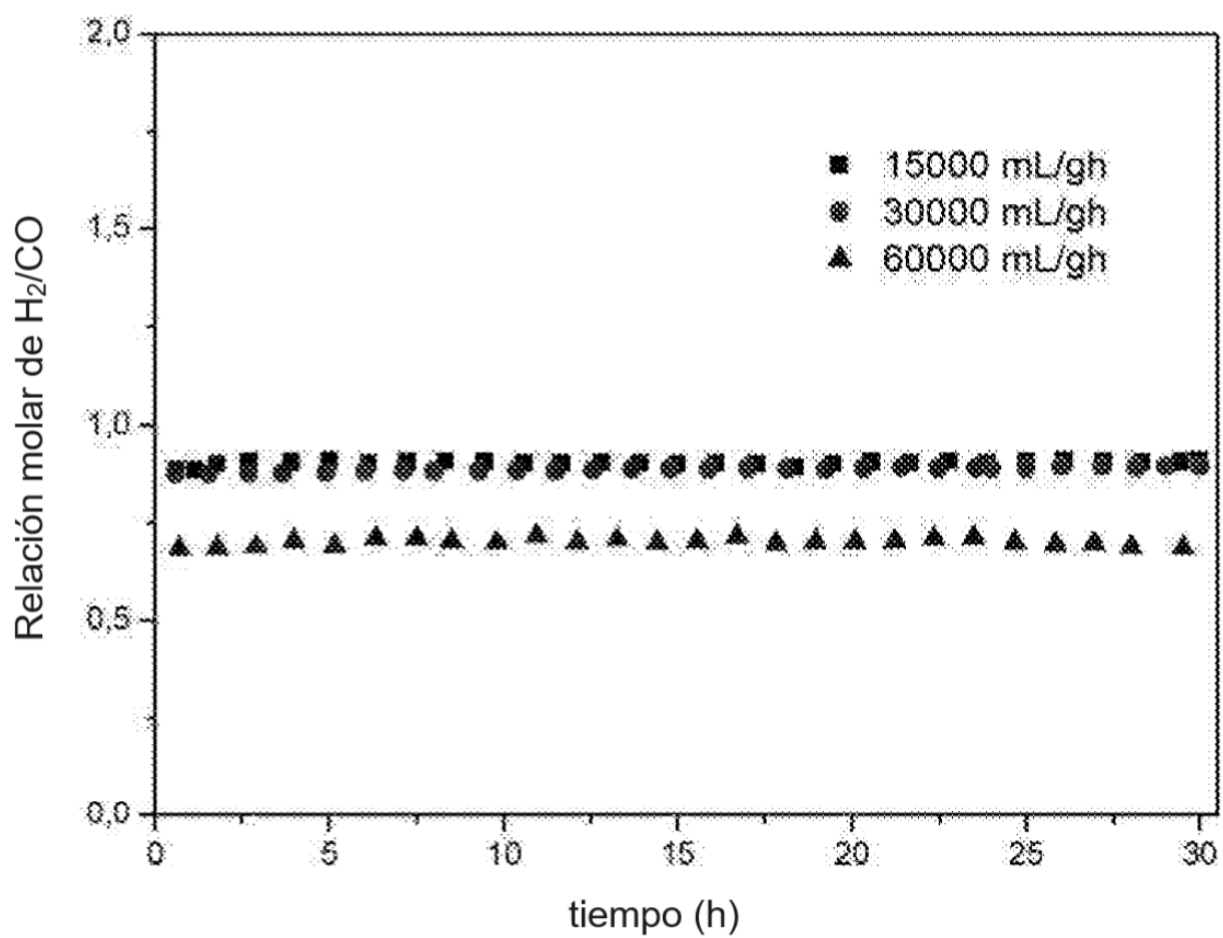


FIG. 9(c)

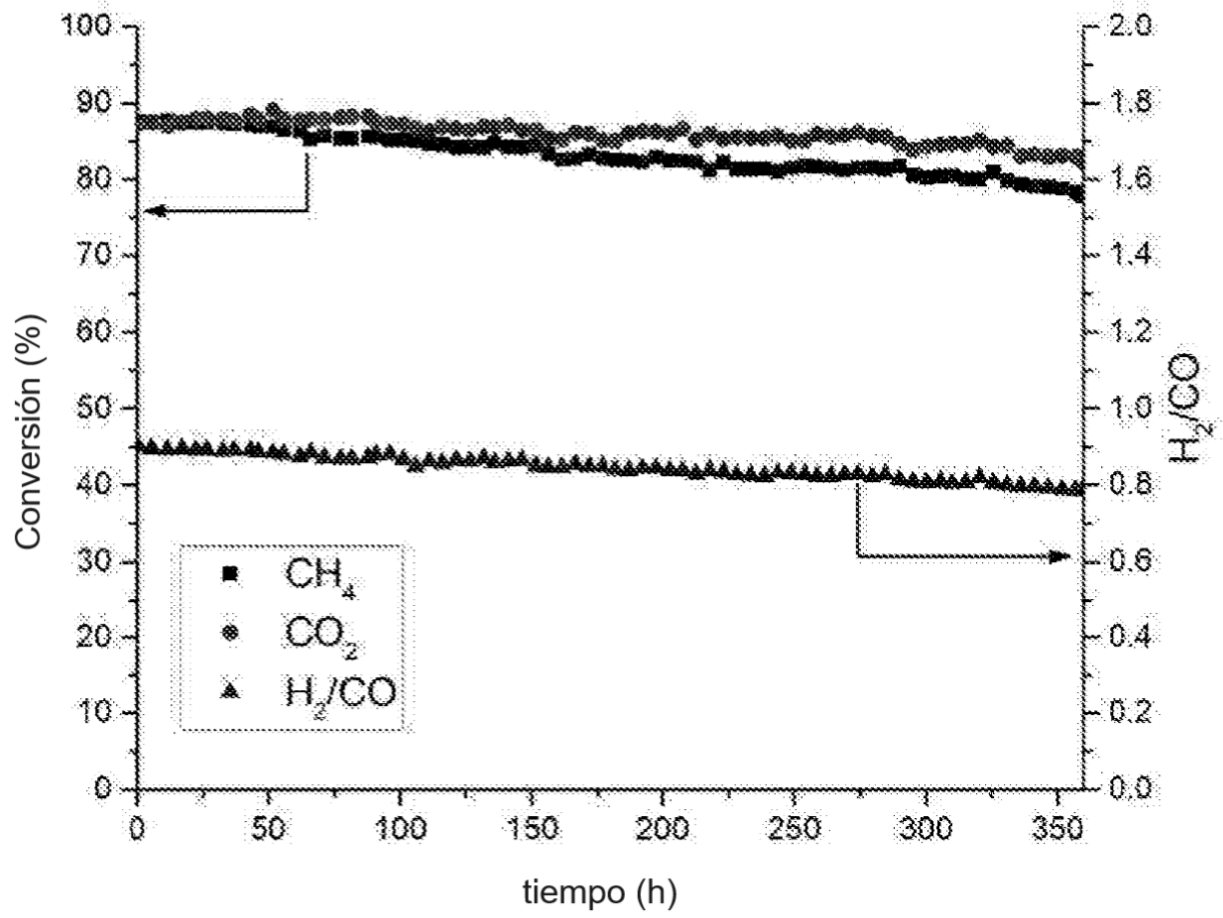


FIG. 10