

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2014/207279 A1

(43) Fecha de publicación internacional
31 de diciembre de 2014 (31.12.2014) WIPO | PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 3/38 (2006.01) C25B 3/00 (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070470
- (22) Fecha de presentación internacional:
6 de junio de 2014 (06.06.2014)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201330975 28 de junio de 2013 (28.06.2013) ES
- (71) Solicitante: ABENGOA RESEARCH, S.L. [ES/ES];
Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES).
- (72) Inventores: DE LUCAS CONSUEGRA, Antonio;
Abengoa Research, S.L., Campus Palmas Altas, Calle

Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES). GONZÁLEZ COBOS, Jesús; Abengoa Research, S.L., Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES). VALVERDE PALOMINO, José Luis; Abengoa Research, S.L., Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES). JIMÉNEZ BORJA, Carmen; Abengoa Research, S.L., Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES). GUTIÉRREZ GUERRA, Nuria; Abengoa Research, S.L., Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES). ENDRINO ARMENTEROS, José Luis; Abengoa Research, S.L., Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar nº 1, E-41014 Sevilla (ES).

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

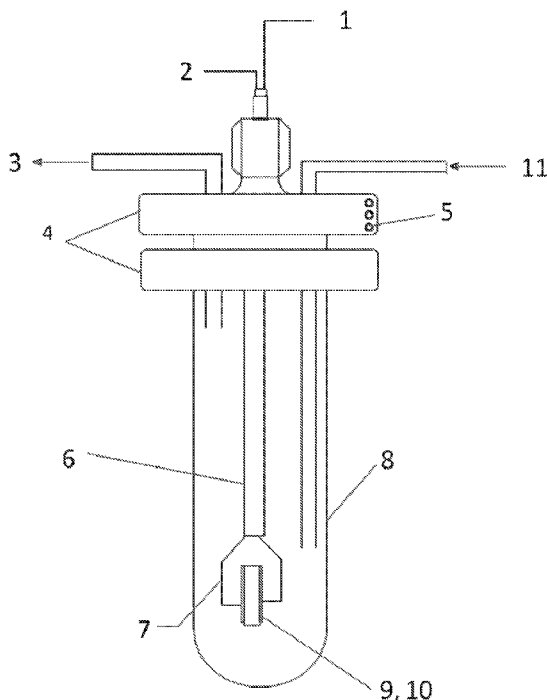
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

FIG. 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing synthesis gas (H_2/CO), in a controllable ratio, by means of a catalytic and electrochemical process which uses an electrochemical cell formed by ionic, anionic or cationic conductive solid electrolytes. The H_2/CO ratio is controlled in a single step under constant operating conditions, i.e. at a constant temperature of the electrochemical cell, and constant conditions of composition and concentration of the inflow current. In the present invention, the inflow current is selected from a current of light hydrocarbons and a water vapour current, or a gaseous current containing at least one alcohol (C_1-C_3).

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

WO 2014/207279 A1



GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):*
 ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *con reivindicaciones modificadas y declaración (Art. 19(1))*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

DESCRIPCIÓN

5

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

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

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

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

hidrogenación, interesando en este caso obtener un ratio H_2/CO mayor de 2, lo más alto posible.

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

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

30

Por tanto, para superar todos los problemas técnicos mencionados es necesario desarrollar un nuevo proceso de obtención de gas de síntesis de

ratio controlable de H₂/CO.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de gas de síntesis (H₂/CO) de ratio controlable mediante un proceso catalítico y electroquímico que emplea una celda electroquímica formada por electrolitos sólidos conductores iónicos, aniónicos o catiónicos. El control del ratio H₂/CO se lleva a cabo bajo condiciones constantes de operación, es decir, a
10 temperatura constante de la celda electroquímica y condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada.

En la presente invención la corriente de entrada se selecciona de entre una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros junto con una corriente de vapor de
15 agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃).

Por "hidrocarburos ligeros" se entiende a aquellos compuestos químicos orgánicos formados únicamente de hidrógeno y carbono (C₁-C₄), incluyendo al
20 gas natural.

El gas natural es un gas combustible que proviene de formaciones geológicas, por lo que constituye una fuente de energía no renovable. Además de metano, el gas natural puede contener dióxido de carbono, etano, propano, butano y nitrógeno, entre otros gases.
25

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

30 En el caso de que el conductor electrolito sólido sea un material conductor aniónico, por ejemplo conductor de iones oxígeno (O²⁻), en la presente invención éste comprende al menos un electrodo selectivo a la electrólisis del

agua y al menos un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y a la oxidación parcial de la corriente de entrada de la celda electroquímica.

Por tanto, en la presente invención, cuando se emplean conductores aniónicos, la adición de corrientes gaseosas de hidrocarburos humidificadas o de corrientes gaseosas alcohólicas, junto con o sin una corriente de vapor de agua, va a permitir que además del gas de síntesis obtenido por reformado convencional catalítico en el catalizador electroquímico se produzcan procesos adicionales electrocatalíticos que permitan controlar el ratio H₂/CO final bajo condiciones constantes, es decir, a temperatura constante de la celda electroquímica y condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada. Estos procesos adicionales son principalmente el proceso de electrólisis de vapor de agua (H₂O --> H₂ + O²⁻) que permite producir una mayor cantidad de H₂ y la oxidación electroquímica y catalítica del hidrocarburo o alcohol que no haya reaccionado y del CO producido a partir de los iones O²⁻ y las moléculas de O₂, ambos generados en el proceso de electrólisis anterior. De este modo el ajuste final del ratio H₂/CO se lleva a cabo en una sola etapa. El H₂ adicional producido en el proceso de electrólisis así como la oxidación de parte del CO producido a dióxido de carbono (CO₂) permite modificar considerablemente el ratio del gas de síntesis.

Por tanto, cuando la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 300 °C y 980 °C, y bajo unas condiciones constantes de composición y concentración de la corriente de entrada, tiene lugar el proceso catalítico de reformado sobre el contraelectrodo selectivo a este proceso. Adicionalmente, bajo la aplicación de corriente eléctrica ocurre la reacción de electrólisis con la consecuente producción de H₂. Simultáneamente los iones O²⁻ generados en la reacción electroquímica son transportados por el electrolito sólido conductor hasta el contraelectrodo que actúa como catalizador de la oxidación electrocatalítica de la corriente de entrada y del CO con la consecuente producción de gas de síntesis (H₂/CO). Además parte del CO, puede ser oxidado a CO₂ por oxidación electroquímica, lo que permite un control neto del

ratio H_2/CO del gas de síntesis producido al controlar la velocidad de cada uno de los procesos con la intensidad eléctrica. Es la intensidad de voltaje aplicada la que permite controlar la velocidad electroquímica de los procesos mencionados.

5

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

De este modo mediante el conocido fenómeno de promoción electroquímica de catalizadores heterogéneos o efecto NEMCA (del acrónimo inglés Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalitic Activity), la presencia de los iones electro-positivos por ejemplo de iones Na^+ y K^+ en el electrodo catalizador favorece la quimisorción de moléculas electronegativas como es el agua frente al hidrocarburo o el alcohol que forman la corriente de entrada. En la presente invención, la adsorción controlable de la corriente de entrada se realiza mediante la variación del potencial eléctrico que varía el contenido de promotor enviado al electrodo catalizador permitiendo controlar el grado de descomposición de la corriente de entrada y el grado del proceso de reformado, con ello el ratio de H_2/CO del gas de síntesis resultante obtenido.

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

de la celda electroquímica.

Por tanto, las principales ventajas con respecto a las técnicas convencionales de reformado es, primeramente, que no es necesaria la incorporación de una corriente de O₂ puro en la celda electroquímica ya que éste se produce in situ durante el proceso de electrólisis, evitándose de este modo etapas previas adicionales como por ejemplo la separación previa adicional de N₂ del aire.

En la presente invención, además del gas de síntesis obtenido por reformado convencional catalítico en el catalizador electroquímico se produzcan procesos adicionales electrocatalíticos que permitan controlar el ratio H₂/CO, es decir, en una única etapa se produce gas de síntesis de ratio H₂/CO controlable.

Además, la celda electroquímica que se puede utilizar es sencilla, no requiere de complejas cámaras de separación de atmósferas. En la presente invención, el control del ratio H₂/CO se lleva a cabo mediante una variación del voltaje aplicado a los electrodos que permite el control de los procesos electroquímicos. Las condiciones de operación son constantes, la síntesis se realiza a una temperatura constante y a una temperatura baja en comparación con las utilizadas en las técnicas convencionales.

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

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para producir gas de síntesis, de ratio H₂/CO controlable, que comprende el paso de una corriente de entrada seleccionada de entre una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃) a una celda electroquímica que se encuentra a una temperatura de entre 300°C y 980°C, caracterizado porque dicha celda electroquímica contiene un conductor electrolito sólido

iónico al que se le aplica un potencial de entre -3 y +3 voltios.

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

10

Preferiblemente la corriente de entrada no contiene O₂ puro.

Preferiblemente, la corriente de entrada está diluida en una corriente de gas inerte, donde el gas inerte se selecciona de la lista que comprende nitrógeno (N₂), helio (He), neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr) y xenón (Xe). Preferiblemente la corriente de gas inerte es de N₂. La corriente de entrada se puede diluir hasta en un 98% en volumen en dicha corriente de gas inerte.

En una realización preferida, la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500°C y 900°C.

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

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

30

La proporción de hidrocarburo ligero y vapor de agua depende del hidrocarburo

utilizado, por ejemplo, en el caso de que el hidrocarburo sea metano, la proporción preferida será de aproximadamente 1:3.

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

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

En otra realización preferida, al paso de la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃) además se añade una corriente de vapor de agua.
15

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

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

Por otro lado, en una realización preferida, el conductor electrolito sólido iónico es un conductor aniónico que conduce iones oxígeno (O₂⁻).

25 En otra realización preferida, el conductor aniónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre óxido de zirconio, óxidos de titanio, óxido de itrio estabilizado con óxido de zirconio, óxido de zirconio estabilizado con calcio, perovskitas con conductividad mixta o cualquiera de sus combinaciones.

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

corriente de entrada.

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

5

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

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

15 En otra realización preferida, la celda electroquímica que contiene un conductor aniónico como el descrito anteriormente se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃).

20 Por otro lado, en otra realización preferida, el conductor electrolito sólido iónico es un conductor catiónico. La corriente de entrada en este caso también está formada por una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃). Sin embargo, en el caso de que se quiera utilizar el conductor electrolito
25 iónico catiónico, la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃) debe contener también una corriente de vapor de agua.

Preferiblemente, el conductor catiónico conduce iones sodio Na⁺ o potasio K⁺.

30 En otra realización preferida, el electrolito catiónico se selecciona de entre Na-β-Al₂O₃, K-β-Al₂O₃, NASICON, LISICON o cualquiera de sus combinaciones.

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

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

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

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

- 15 En otra realización preferida, la celda electroquímica, que contiene un conductor catiónico como el descrito anteriormente, se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃) y que añade una corriente de vapor de agua.

20

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

- A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus
- 30 variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y

en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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

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

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

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

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

FIG. 6. Variación del ratio H_2/CO en función del potencial aplicado para diferentes temperaturas de reacción. Condiciones: $[CH_4] = 1\%$, $[H_2O] = 3\%$, $[N_2]$
30 $= 96\%$, $F = 100$ ml/min, con conductor catiónico.

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

5

EJEMPLO

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

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

En la celda electroquímica que se muestra en FIG. 1., los conductores
25 electrolitos sólidos aniónico (9) y catiónico (10) están dentro del tubo de cuarzo (8) que limita la zona donde se produce el gas de síntesis de ratio H_2/CO controlado y los procesos adicionales electrocatalíticos en fase gaseosa. Este tubo de cuarzo (8) está cerrado por una tapa metálica (4) que acopla un tubo de alúmina perforado (6). El electrodo de trabajo (1) y el contraelectrodo (2) se
30 conectan con los conductores electrolitos sólidos aniónico (9) o catiónico (10) a través de este tubo de alúmina perforado (6), el potencial se aplica a estos electrodos (1) y (2). Las distintas temperaturas que se alcanzan en la celda

electroquímica se consiguen mediante el serpentín de refrigeración (5) acoplada a la tapa metálica (4) y mediante hilos de oro (7) que actúan como conductores térmicos y que se introducen dentro de la celda a través del tubo de alúmina. La corriente de entrada se introduce por la entrada de gases (11) y el gas de síntesis producido se recoge a través de la salida de gases (3).

Ejemplo 1:

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

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

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

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

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

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

30

Ambos electrodos son conectados a una fuente de alimentación que permite la aplicación de la intensidad eléctrica al sistema y que, por tanto, permite el

control de la composición del gas de síntesis en condiciones fijas de operación (temperatura de operación de la celda electroquímica) y de reacción (composición y concentración de la corriente de entrada de la celda electroquímica).

5

El acoplamiento del proceso de electrólisis al proceso catalítico de reformado permite llevar a cabo la producción adicional de H_2 así como la oxidación parcial del hidrocarburo (y por tanto el ajuste del ratio) sin necesidad de alimentar oxígeno puro al reactor electroquímico (evitando etapas previas de separación del mismo del aire). El O_2 es generado in-situ en el propio proceso lo que permite la presencia de reacciones secundarias de oxidación total y parcial.

Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis de ratio variable utilizando esta celda electroquímica y el electrolito sólido aniónico descrito, se introdujo una corriente de entrada compuesta por metano $[CH_4] = 1 \%$, vapor de agua $[H_2O] = 3 \%$ y nitrógeno como gas inerte $[N_2] = 96\%$, siendo el caudal de esta corriente de $F = 100 \text{ ml/min}$.

En FIG. 3. se puede observar cómo se puede variar el ratio H_2/CO obtenido en función del potencial y las diferentes temperaturas de reacción aplicadas. Esta figura demuestra que la variación del voltaje permite el control del ratio H_2/CO . Los valores del ratio H_2/CO obtenidos en esta celda electroquímica que comprende un conductor electrolito sólido aniónico oscilan de entre 1,5 y 11 para un rango de temperaturas de entre $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por otro lado FIG. 4. muestra los ratios de H_2 , CO y CO_2 frente al tiempo obtenidos usando la configuración de la celda electroquímica descrita en este ejemplo. La palabra OCP se refiere al estado de circuito abierto en el que se encuentra la celda electroquímica cuando no se aplica ningún potencial. Durante los periodos de tiempo durante los cuales la celda electroquímica está en circuito abierto, el ratio H_2/CO se mantiene prácticamente constante. En los

30

periodos de tiempo donde se aplica un potencial de 2,5 voltios se observa una respuesta inmediata, menor de 5 minutos, que se corresponde con el aumento drástico del ratio H_2/CO en función del voltaje aplicado.

5 Ejemplo 2:

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

10

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

(15) Electrodo de trabajo de platino selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada (por ejemplo $CH_4 + H_2O \rightarrow H_2, CO, CO_2$)

15

(16) Contraelectrodo de Au

(17) Electrolito sólido catiónico tipo $Na-\beta-Al_2O_3$

FIG. 5. muestra una representación esquemática de un electrolito sólido catiónico (17) que actúa como conductor tipo $Na-\beta-Al_2O_3$ de iones Na^+ y que comprende un electrodo selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada (15) y un contraelectrodo de Au (16).

20

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

25

30

Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis de ratio variable utilizando la celda electroquímica y el electrolito sólido aniónico descrito, se introdujo una

corriente de entrada compuesta por metano [CH₄] = 1%, vapor de agua [H₂O]= 3% y nitrógeno como gas inerte [N₂] = 96%, siendo el caudal de esta corriente de F = 100 ml/min.

- 5 El control de la cantidad de iones sodio Na⁺ promotores enviados al electrodo catalizador se lleva a cabo mediante la aplicación controlada de corriente eléctrica que permite controlar la adsorción de las especies que participan en el proceso catalítico y por ende el ratio del gas de síntesis producido.
- 10 En FIG. 6. se muestra la variación del ratio H₂/CO en función del potencial aplicado para diferentes temperaturas de reacción a partir de una corriente humidificada de metano. Esta figura demuestra que la variación del voltaje permite el control del ratio H₂/CO. Los valores del ratio H₂/CO obtenidos en esta celda electroquímica que comprende un conductor electrolito sólido
15 catiónico oscilan de entre valores de 6 y 30 para un rango de temperaturas de entre 450 °C y 550 °C.

Ejemplo 3:

- 20 En este ejemplo se utiliza una celda electroquímica como la que se representa en FIG. 1. con el conductor electrolito sólido aniónico que se describe en el ejemplo 1 y se representa en FIG. 2 para producir gas de síntesis.

Para llevar a cabo la producción de gas de síntesis de ratio controlable
25 utilizando esta celda electroquímica y el electrolito sólido aniónico descrito, se introdujo una corriente de entrada compuesta por metanol [CH₃OH] = 0,7 %, vapor de agua [H₂O] = 2 % y nitrógeno como gas inerte [N₂] = 97,3%, siendo el caudal de esta corriente de F = 100 ml/min.

- 30 En FIG. 7. se puede observar cómo se puede variar el ratio H₂/CO obtenido en función del potencial y las diferentes temperaturas de reacción aplicadas. Esta figura demuestra que la variación del voltaje permite el control del ratio H₂/CO.

Los valores del ratio H_2/CO obtenidos en esta celda electroquímica que comprende un conductor electrolito sólido aniónico oscilan de entre 2,4 y 9,13 para un rango de temperaturas de entre 500 °C y 600 °C.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir gas de síntesis, de ratio H_2/CO controlable, que comprende el paso de una corriente de entrada seleccionada de entre
5 una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C_1-C_3) a una celda electroquímica que se encuentra a una temperatura de entre $300^\circ C$ y $980^\circ C$, caracterizado porque dicha celda electroquímica contiene un conductor electrolito sólido iónico al que se le aplica un potencial de
10 entre -3 y +3 voltios.
2. El procedimiento, según la reivindicación 1, donde la corriente de entrada está diluida en una corriente de gas inerte seleccionado de la lista que comprende nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón y xenón.
15
3. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre $500^\circ C$ y $900^\circ C$.
- 20 4. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el potencial aplicado es de entre -2,5 y +2,5 voltios.
5. El procedimiento, según la reivindicación 4, donde el potencial aplicado es de entre -2 y +2 voltios.
25
6. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los hidrocarburos ligeros gaseosos se seleccionan de la lista que comprende metano, etano, propano, butano, gas natural o cualquiera de sus combinaciones.
30

7. El procedimiento, según la reivindicación 6, donde el hidrocarburo ligero es una combinación de hidrocarburos ligeros que comprende al menos metano o es gas natural.
- 5 8. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el alcohol se selecciona de la lista que comprende metanol, etanol, propanol o cualquiera de sus combinaciones.
9. El procedimiento, según la reivindicación 8, donde el alcohol es metanol o
10 etanol.
10. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 8 o 9, donde al paso de la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃) además se añade una corriente de vapor de agua.
- 15 11. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde las corrientes gaseosas de hidrocarburo o alcohol y la corriente de vapor de agua se mezclan antes de pasar a la celda electroquímica.
- 20 12. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el conductor electrolito sólido iónico es un conductor aniónico que conduce iones oxígeno.
- 25 13. El procedimiento, según la reivindicación 12, donde el conductor aniónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre óxido de zirconio, óxidos de titanio, óxido de itrio estabilizado con óxido de zirconio, óxido de zirconio estabilizado con calcio, perovskitas con conductividad mixta o cualquiera de sus combinaciones.
- 30 14. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde el conductor aniónico comprende al menos un electrodo selectivo a la

electrólisis del agua y al menos un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y a la oxidación parcial de la corriente de entrada.

- 5 15. El procedimiento, según la reivindicación 14, donde el electrodo selectivo a la electrólisis del agua es de platino.
- 10 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, donde el contraelectrodo catalítico poroso selectivo a la reacción de reformado y la oxidación parcial de la corriente de entrada se selecciona de entre níquel, platino, paladio o cualquiera de sus combinaciones.
- 15 17. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.
- 20 18. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃).
19. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, donde el conductor electrolito sólido iónico es un conductor catiónico.
- 25 20. El procedimiento, según la reivindicación 19, donde el conductor catiónico conduce iones sodio Na⁺ o potasio K⁺.
- 30 21. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, donde el conductor catiónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre Na-β-Al₂O₃, K-β-Al₂O₃, NASICON, LISICON o cualquiera de sus combinaciones.

22. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, donde el conductor catiónico además comprende al menos un electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada y al menos un contraelectrodo metálico.
- 5
23. El procedimiento, según la reivindicación 22, donde el electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada es de platino.
24. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, donde
- 10 el contraelectrodo metálico es de oro.
25. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de
- 15 hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.
26. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al
- 20 menos un alcohol (C₁-C₃) y una corriente de vapor de agua.
27. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, donde se utiliza una fuente convencional o renovable para la aplicación del potencial.
- 25

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

recibidas por la oficina Internacional el 17 de Noviembre del 2014 (17.11.2014)

- 5 1. Un procedimiento para producir gas de síntesis, de ratio H_2/CO controlable, que comprende el paso de una corriente de entrada seleccionada de entre una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua diluida en una corriente de gas inerte seleccionado de la lista que comprende nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón y xenón, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C_1-C_3) a una celda electroquímica que se encuentra a una temperatura de entre $300^\circ C$ y 10 $980^\circ C$, caracterizado porque dicha celda electroquímica contiene un conductor electrolito sólido iónico al que se le aplica un potencial de entre -3 y +3 voltios.
- 15 2. El procedimiento, según la reivindicación 1, donde la corriente de entrada formada por una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C_1-C_3) está diluida en una corriente de gas inerte seleccionado de la lista que comprende nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón y xenón.
- 20 3. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre $500^\circ C$ y $900^\circ C$.
4. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el 25 potencial aplicado es de entre -2,5 y +2,5 voltios.
5. El procedimiento, según la reivindicación 4, donde el potencial aplicado es de entre -2 y +2 voltios.
- 30 6. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los hidrocarburos ligeros gaseosos se seleccionan de la lista que comprende

- metano, etano, propano, butano, gas natural o cualquiera de sus combinaciones.
- 5 7. El procedimiento, según la reivindicación 6, donde el hidrocarburo ligero es una combinación de hidrocarburos ligeros que comprende al menos metano o es gas natural.
- 10 8. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el alcohol se selecciona de la lista que comprende metanol, etanol, propanol o cualquiera de sus combinaciones.
- 15 9. El procedimiento, según la reivindicación 8, donde el alcohol es metanol o etanol.
10. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 8 o 9, donde al paso de la corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C_1-C_3) además se añade una corriente de vapor de agua.
- 20 11. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde las corrientes gaseosas de hidrocarburo o alcohol y la corriente de vapor de agua se mezclan antes de pasar a la celda electroquímica.
- 25 12. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el conductor electrolito sólido iónico es un conductor aniónico que conduce iones oxígeno.
- 30 13. El procedimiento, según la reivindicación 12, donde el conductor aniónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de entre óxido de zirconio, óxidos de titanio, óxido de itrio estabilizado con óxido de zirconio, óxido de zirconio estabilizado con calcio, perovskitas con conductividad mixta o cualquiera de sus combinaciones.

14. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde el conductor aniónico comprende al menos un electrodo selectivo a la electrólisis del agua y al menos un contraelectrodo selectivo a la reacción de reformado y a la oxidación parcial de la corriente de entrada.
- 5
15. El procedimiento, según la reivindicación 14, donde el electrodo selectivo a la electrólisis del agua es de platino.
16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, donde el
10 contraelectrodo catalítico poroso selectivo a la reacción de reformado y la oxidación parcial de la corriente de entrada se selecciona de entre níquel, platino, paladio o cualquiera de sus combinaciones.
17. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde
15 la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.
18. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde
20 la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃).
19. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, donde
25 el conductor electrolito sólido iónico es un conductor catiónico.
20. El procedimiento, según la reivindicación 19, donde el conductor catiónico conduce iones sodio Na⁺ o potasio K⁺.
- 30 21. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, donde el conductor catiónico comprende un electrolito sólido que se selecciona de

entre Na- β -Al₂O₃, K- β -Al₂O₃, NASICON, LISICON o cualquiera de sus combinaciones.

- 5 22. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, donde el conductor catiónico además comprende al menos un electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada y al menos un contraelectrodo metálico.
- 10 23. El procedimiento, según la reivindicación 22, donde el electrodo metálico selectivo al proceso de reformado de la corriente de entrada es de platino.
24. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, donde el contraelectrodo metálico es de oro.
- 15 25. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 700 y 900 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua.
- 20 26. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde la celda electroquímica se encuentra a una temperatura de entre 500 y 750 °C cuando la corriente de entrada es una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C₁-C₃) y una corriente de vapor de agua.
- 25 27. El procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, donde se utiliza una fuente convencional o renovable para la aplicación del potencial.

De acuerdo con el Artículo 19.1 del Tratado PCT, referente a la modificación de las reivindicaciones ante la Oficina Internacional:

Se aporta un nuevo juego de reivindicaciones que sustituyen a las originalmente presentadas:

- La reivindicación 1 describe procedimiento para producir gas de síntesis, de ratio H_2/CO controlable, que comprende el paso de una corriente de entrada a una celda electroquímica que se encuentra a una temperatura de entre $300^{\circ}C$ y $980^{\circ}C$, caracterizado porque dicha celda electroquímica contiene un conductor electrolito sólido iónico al que se le aplica un potencial de entre -3 y +3 voltios.

La reivindicación 1 incluye dos alternativas para la corriente de entrada. La corriente de entrada se selecciona de entre una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua, o una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C_1-C_3).

La reivindicación 1 modificada es el resultado de añadir la característica técnica de la reivindicación 2 originalmente presentada a la corriente de entrada formada por una corriente gaseosa de hidrocarburos ligeros y una corriente de vapor de agua de la reivindicación 1 originalmente presentada.

- La reivindicación 2 modificada es el resultado de indicar que la corriente de entrada formada por una corriente gaseosa que contiene al menos un alcohol (C_1-C_3) tiene la característica técnica de la reivindicación 2 originalmente presentada.

- Las reivindicaciones 3 a 27 permanecen sin modificarse.

FIG. 1

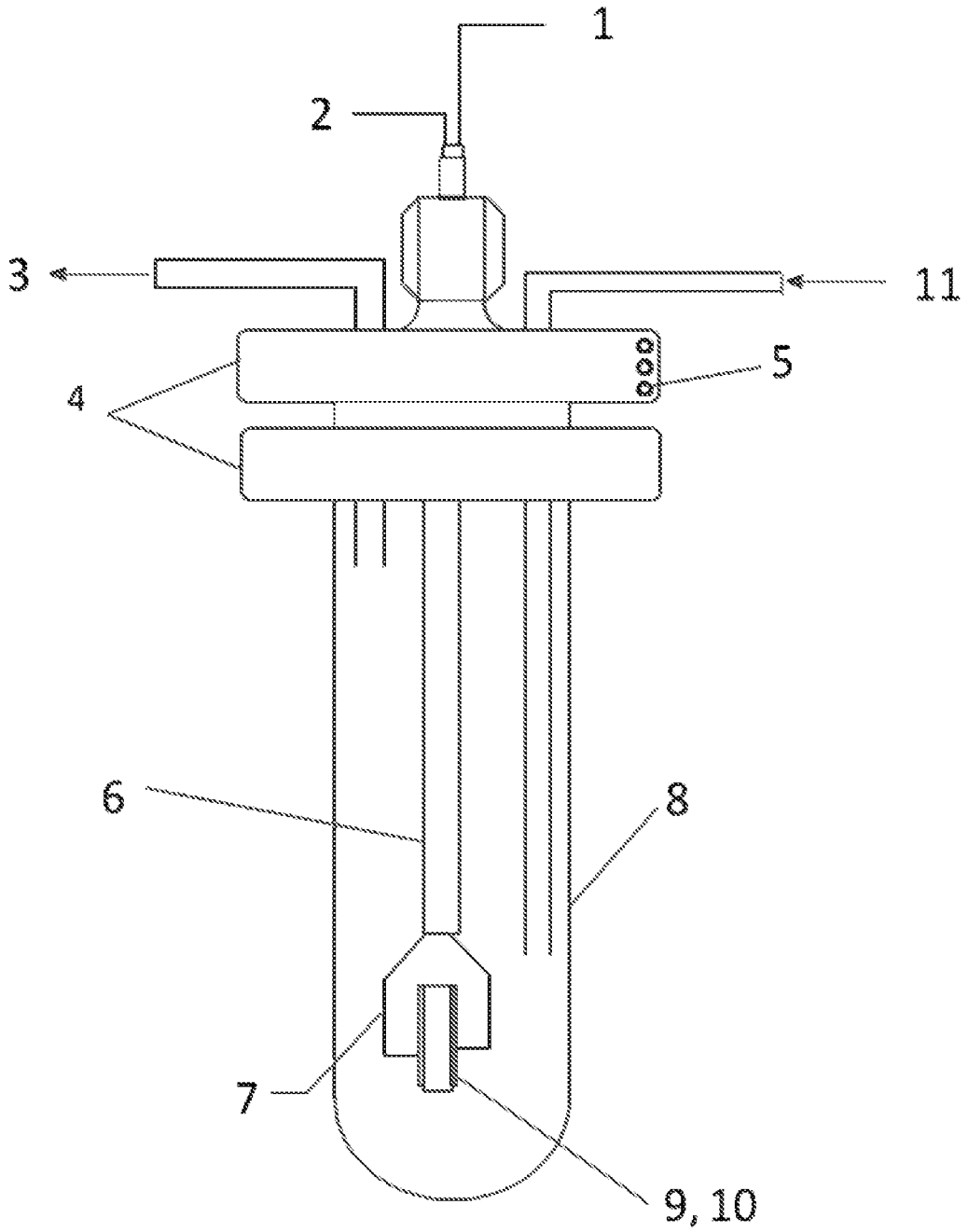


FIG. 2

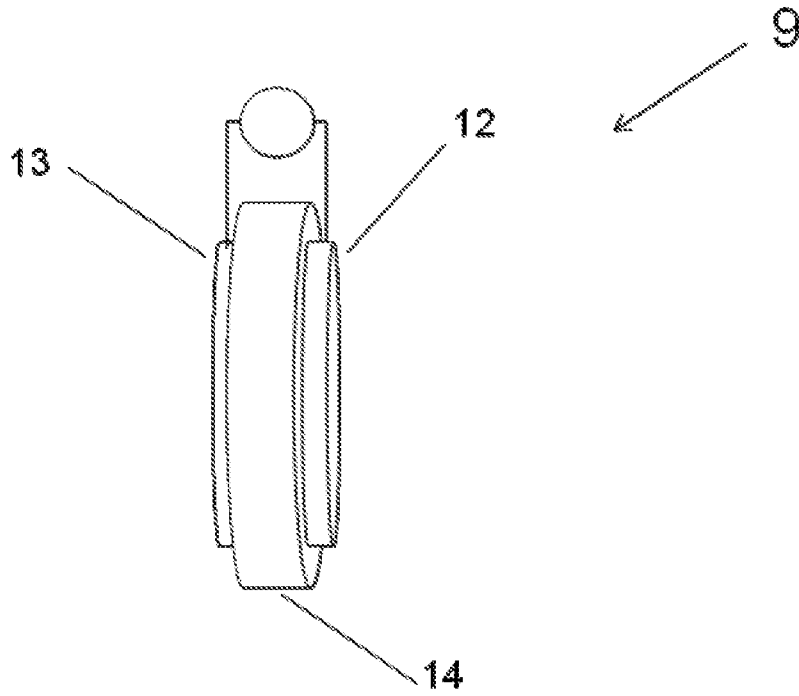


FIG. 3

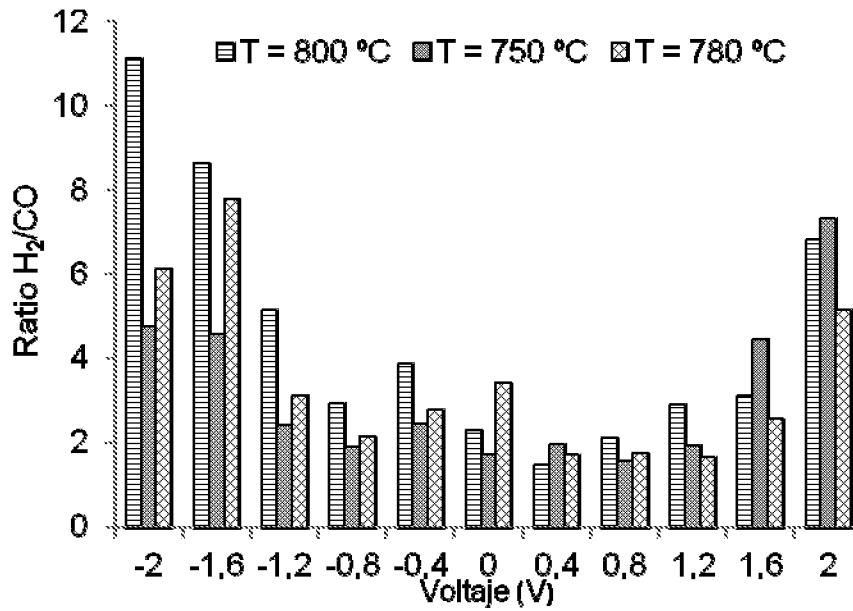


FIG. 4

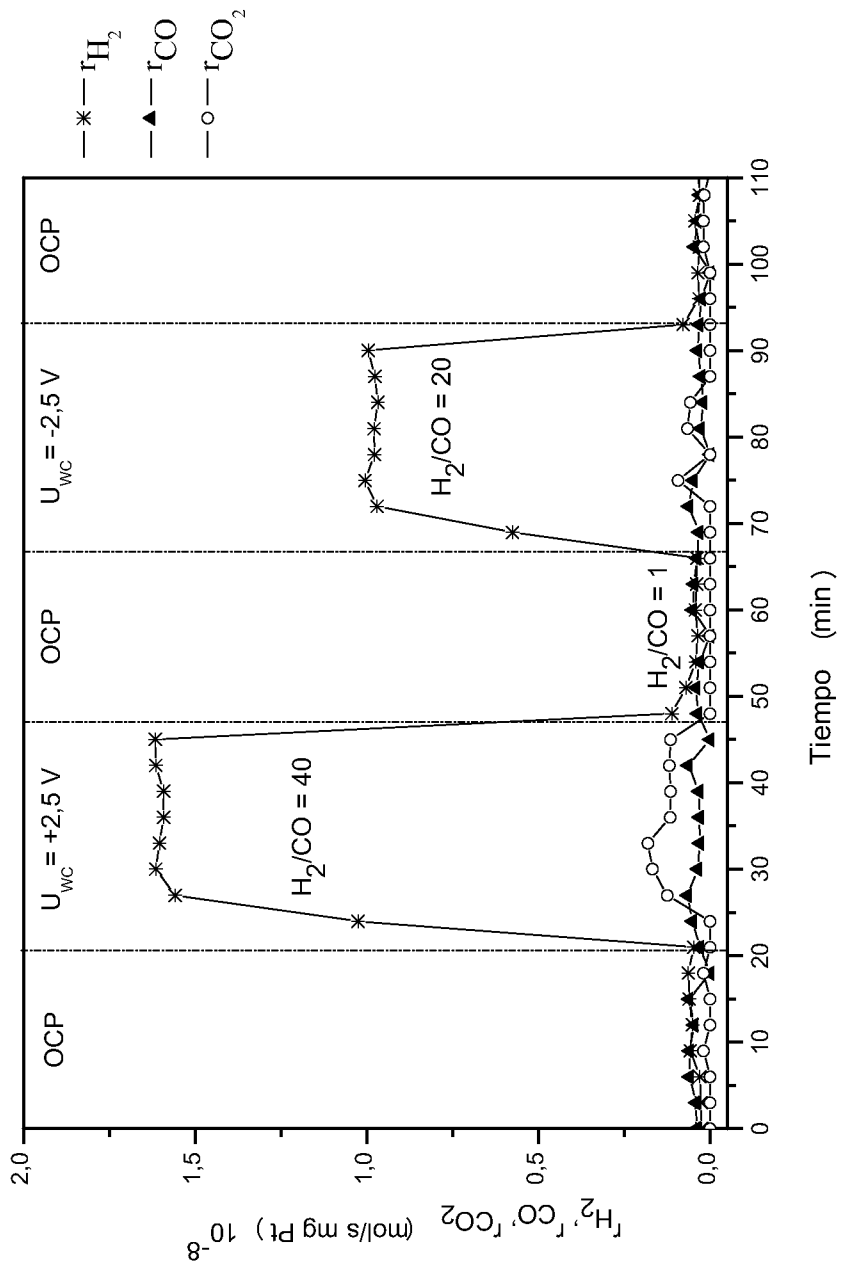


FIG. 5

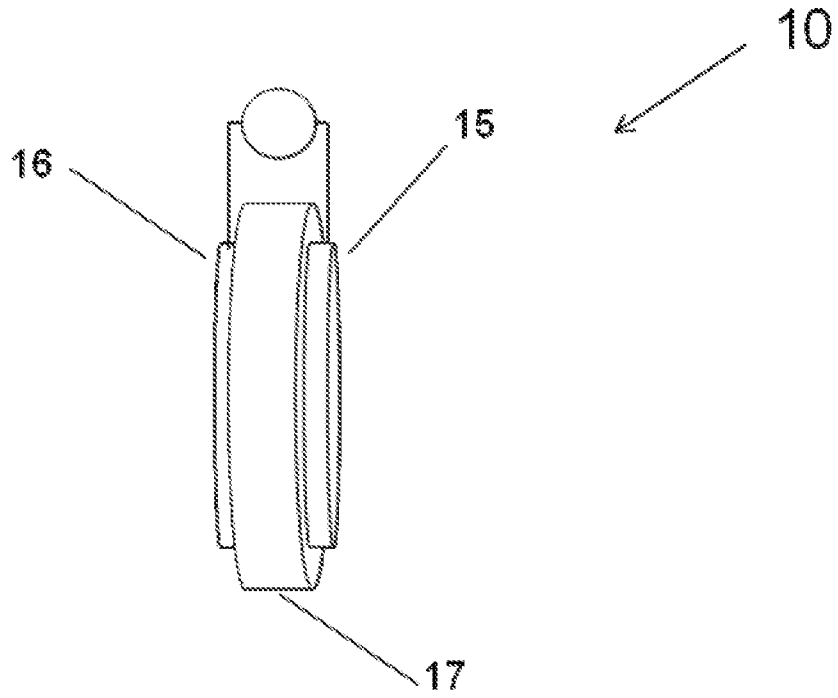


FIG. 6

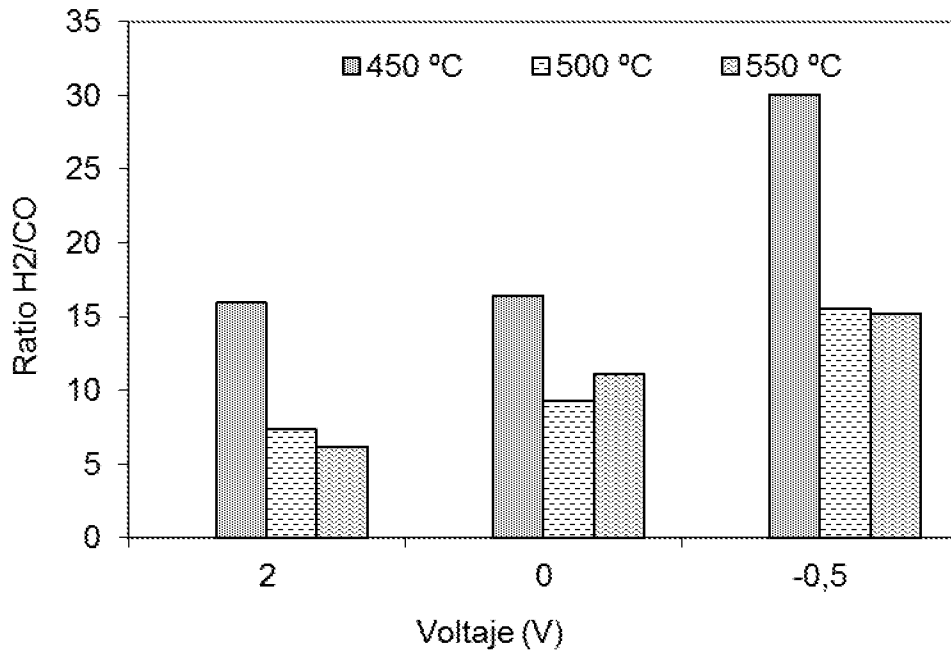
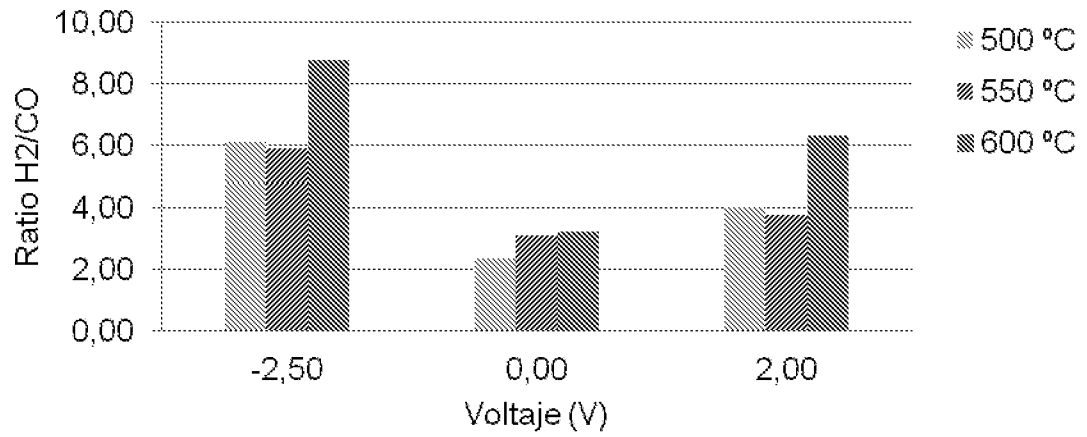


FIG. 7



INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES2014/070470

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. C01B3/38 C25B1/02 C01B3/40 C25B3/00 H01M8/12

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01B C25B H01M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EPO-Interna]

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	WO 2008/033452 A2 (CERAMATEC INC [US]; HARTVIGSEN JOSEPH [US]) 20 Marzo 2008 (2008-03-20)	1,3-7, 11-14, 17,19-27
Y	resumen figura 2 párrafos [0009], [0010], [0029] - [0033], [0043]	8-10,15, 16,18
X	----- US 6 287 432 B1 (MAZANEC TERRY J [US] ET AL) 11 Septiembre 2001 (2001-09-11)	1,2,6,7, 12-16, 20-24
Y	columna 1, líneas 40-47 columna 7, líneas 10-15 columna 8, líneas 60-61 columna 14, líneas 60 - columna 15, línea 19 columna 19, líneas 8-42 ----- -/--	15,16

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 04 Septiembre 2014	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 15/09/2014
---	--

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionario autorizado Alvarez Rodriguez, C
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2014/070470

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 2004/180249 A1 (PHAM AI QUOC [US] ET AL) 16 Septiembre 2004 (2004-09-16)	1
A	todo el documento	2-27

X	DEMIN A K ET AL: "Transfer phenomena in an electrochemical reactor based on mixed oxide conductor", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL, vol. 135, no. 1-4, 1 Noviembre 2000 (2000-11-01), páginas 749-755, XP004221626, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00373-8	1
A	todo el documento	2-27

Y	CARAVACA A ET AL: "Electrochemical reforming of ethanolwater solutions for pure Hproduction in a PEM electrolysis cell", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 37, no. 12, 13 March 2012 (2012-03-13), páginas 9504-9513, XP028487437, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.03.062 [recuperado el 2012-03-20]	8-10,18
A	todo el documento	1

A	US 2007/131909 A1 (ROJEY ALEXANDRE [FR] ET AL) 14 Junio 2007 (2007-06-14) resumen reivindicación 1 página 12	1-27

	Septiembre todo el documento Noviembre páginas Marzo recuperado el Junio resumen reivindicación	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2014/070470

WO 2008033452	A2	20-03-2008	US 2008060935	A1	13-03-2008
			WO 2008033452	A2	20-03-2008

US 6287432	B1	11-09-2001	US 6287432	B1	11-09-2001
			US 6332968	B1	25-12-2001
			US 2003155254	A1	21-08-2003
			US 2006131182	A1	22-06-2006

US 2004180249	A1	16-09-2004	US 2004180249	A1	16-09-2004
			WO 2004081259	A2	23-09-2004

US 2007131909	A1	14-06-2007	CA 2565936	A1	04-05-2007
			FI 20065688	A	05-05-2007
			FR 2893033	A1	11-05-2007
			US 2007131909	A1	14-06-2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/ES2014/070470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B3/38 C25B1/02 C01B3/40 C25B3/00 H01M8/12 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B C25B H01M				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 2008/033452 A2 (CERAMATEC INC [US]; HARTVIGSEN JOSEPH [US]) 20 March 2008 (2008-03-20)	1,3-7, 11-14, 17,19-27		
Y	abstract figure 2 paragraphs [0009], [0010], [0029] - [0033], [0043]	8-10,15, 16,18		
X	US 6 287 432 B1 (MAZANEC TERRY J [US] ET AL) 11 September 2001 (2001-09-11)	1,2,6,7, 12-16, 20-24		
Y	column 1, lines 40-47 column 7, lines 10-15 column 8, lines 60-61 column 14, line 60 - column 15, line 19 column 19, lines 8-42	15,16		

-/--				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents :				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention			
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">4 September 2014</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">15/09/2014</div>			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Alvarez Rodriguez, C</div>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2014/070470

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2004/180249 A1 (PHAM AI QUOC [US] ET AL) 16 September 2004 (2004-09-16) the whole document	1 2-27
X	----- DEMIN A K ET AL: "Transfer phenomena in an electrochemical reactor based on mixed oxide conductor", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL, vol. 135, no. 1-4, 1 November 2000 (2000-11-01), pages 749-755, XP004221626, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00373-8	1
A	the whole document	2-27
Y	----- CARAVACA A ET AL: "Electrochemical reforming of ethanolwater solutions for pure Hproduction in a PEM electrolysis cell", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 37, no. 12, 13 March 2012 (2012-03-13), pages 9504-9513, XP028487437, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.03.062 [retrieved on 2012-03-20]	8-10,18
A	the whole document	1
A	----- US 2007/131909 A1 (ROJEY ALEXANDRE [FR] ET AL) 14 June 2007 (2007-06-14) abstract claim 1 page 12	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/ES2014/070470

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008033452 A2	20-03-2008	US 2008060935 A1 WO 2008033452 A2	13-03-2008 20-03-2008

US 6287432 B1	11-09-2001	US 6287432 B1 US 6332968 B1 US 2003155254 A1 US 2006131182 A1	11-09-2001 25-12-2001 21-08-2003 22-06-2006

US 2004180249 A1	16-09-2004	US 2004180249 A1 WO 2004081259 A2	16-09-2004 23-09-2004

US 2007131909 A1	14-06-2007	CA 2565936 A1 FI 20065688 A FR 2893033 A1 US 2007131909 A1	04-05-2007 05-05-2007 11-05-2007 14-06-2007
