



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 273 478**

(51) Int. Cl.:

C01B 3/40 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99911903 .5**

(86) Fecha de presentación : **23.03.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1068148**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2001**

(54) Título: **Generación catalítica de hidrógeno.**

(30) Prioridad: **24.03.1998 GB 9806199**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(73) Titular/es:
JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
2-4 Cockspur Street, Trafalgar Square
London SW1Y 5BQ, GB

(72) Inventor/es: **Carpenter, Ian, William y**
Hayes, John, William

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Generación catalítica de hidrógeno.

Esta invención se refiere a la generación catalítica de hidrógeno a partir de hidrocarburos.

El hidrógeno se usa actualmente principalmente en la industria, en actividades tales como la fabricación de fertilizantes, el procesamiento de petróleo, la síntesis de metanol, el recocido de metales y la producción de materiales electrónicos. En el futuro predecible, el surgimiento de la tecnología de las pilas de combustible se extenderá al uso de hidrógeno a aplicaciones domésticas y en vehículos.

Una pila de combustible funciona mejor cuando el ánodo es alimentado con hidrógeno puro. Sin embargo, en el diseño de sistemas prácticos, han de considerarse otros factores también necesarios, incluyendo la disponibilidad, el coste, el suministro, la distribución, el almacenamiento y la liberación de hidrógeno puro. Cuando se tienen en cuenta todos estos factores, métodos alternativos de abastecimiento de combustible pueden mostrar una ventaja global.

La fuente de abastecimiento de combustible depende mucho del tipo de aplicación. Por ejemplo, el diseño de vehículos de pasajeros accionados con pilas de combustible requiere un suministro compacto y sensible de hidrógeno que debe proporcionar comportamiento de conducción comparable con el de un vehículo accionado por combustión, así como alcanzar una eficacia superior y patrones de emisión mejorados. Aunque se están desarrollando opciones de almacenamiento a bordo de hidrógeno convencionales y nuevas, estas probablemente no parecen cumplir los requisitos buscados para la masa, el tamaño y el coste, con tiempo para ser usadas para la primera generación de vehículos con pilas de combustible. En cambio, la tecnología que es más probable que se establezca a corto plazo es la generación a bordo de hidrógeno a partir de un combustible líquido o licuado. Por otra parte, el diseño de sistemas domésticos para generar calor y energía de pilas de combustible está menos restringido por la necesidad de compactidad y velocidad de respuesta. Además, como el combustible doméstico más ampliamente disponible es el gas natural, la conversión eficaz de metano en hidrógeno se observa como un objetivo de desarrollo clave.

Las nuevas tecnologías de procesamiento de combustibles para generar hidrógeno tienden a basarse en el reformado con vapor de agua o en la oxidación parcial. Cada sistema tiene sus ventajas. La oxidación parcial es un procedimiento exotérmico rápido, que da como resultado arranque rápido y tiempos de respuesta cortos. El reformado con vapor de agua es endotérmico y muy eficaz, produciendo hidrógeno a partir tanto del combustible como del vapor de agua.

Sin embargo, el trabajo de los presentes inventores sobre simulaciones de sistemas conduce a predecir que, en términos de eficacia, es probable que el procesador de combustible ideal funcione mediante una combinación de oxidación parcial y reformado con vapor de agua. En el trabajo previo de los presentes inventores (véanse EP 0217532; EP 0262947; WO 96/00186 y Platinum Metals Review, 1989, 33(3) 118-127), se ha observado que las dos reacciones pueden llevarse a cabo simultáneamente en el mismo lecho de catalizador usando un generador de hidrógeno catalítico que se ha conocido como el reactor HotSpot™. El procedimiento que tiene lugar en el reactor HotSpot es una combinación autónoma de oxidación parcial exotérmica y reformado con vapor de agua endotérmico para producir una corriente gaseosa que contiene principalmente hidrógeno, dióxido de carbono y nitrógeno, y se caracteriza por un bajo grado de formación de monóxido de carbono.

EP-A-548679 se refiere a un procedimiento de oxidación catalítica para la producción de gases sintéticos con alto contenido de monóxido de carbono e hidrógeno.

Posiblemente, el combustible más fácil de procesar sea el metanol. Las ventajas del metanol están bien documentadas e incluyen:

- (i) baja propensión a la formación de hollín;
- (ii) ausencia de contaminantes (especialmente azufre);
- (iii) posibilidad de producción a partir de fuentes renovables; y
- (iv) disponibilidad de componentes compatibles.

Sin embargo, las desventajas del metanol son igualmente familiares, notablemente:

- (i) toxicidad relativamente alta;
- (ii) alta afinidad hacia el agua, dando como resultado corrosividad;
- (iii) ausencia de infraestructura para suministrar estaciones de suministro de combustible para vehículos; y
- (iv) falta de idoneidad para uso doméstico.

Aunque ha habido un avance considerable en el desarrollo de reformadores por vapor de agua de metanol de a bordo, debido a las desventajas del metanol mencionadas anteriormente, de ningún modo es cierto que el metanol esté ampliamente adaptado para los fabricantes de vehículos con pilas de combustible. Para aplicaciones domésticas, el gas natural es abrumadoramente la elección preferida.

La cuestión del suministro y la distribución, en particular, ha surgido como uno de los puntos clave en el debate del aprovisionamiento de combustible de sistemas de pila de combustible, prestando mucha atención al uso de los combustibles más ampliamente disponibles. Esto hizo que los presentes inventores investigaran adicionalmente la posibilidad de generar hidrógeno a partir de combustibles hidrocarbonados mediante la reacción autónoma de aire y vapor de agua que puede efectuarse entre otras cosas mediante el reactor HotSpot de los presentes inventores.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para generar hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante una combinación autónoma de oxidación parcial y reformado con vapor de agua.

En el transcurso de las presentes investigaciones se ha identificado una especie catalítica que es extremadamente eficaz para reformar oxidativamente (es decir, mediante la combinación de oxidación parcial y reformado con vapor de agua) hidrocarburos permitiendo que se forme hidrógeno con alta selectividad.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la generación catalítica de hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1.

Preferiblemente, se introduce vapor de agua en la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno después de que haya comenzado la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.

Más preferiblemente, el hidrocarburo es un hidrocarburo de cadena lineal o cadena ramificada que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, convenientemente de 1 a 7 átomos de carbono.

Adecuadamente, el hidrocarburo se selecciona de metano, propano, butano, hexano, heptano, octano normal, isoocano, nafta, gas de petróleo licuado, petróleo reformulado y combustibles de tipo diésel.

Adecuadamente, el gas que contiene oxígeno es aire.

Preferiblemente, el rodio comprende de 0,1% en peso a 5% en peso del peso total del catalizador soportado, convenientemente, de 0,2% en peso a 2,5% en peso.

Preferiblemente, el material de soporte de óxido refractario es una mezcla de ceria y circonia.

La relación en peso de ceria a circonia en el material de soporte de catalizador es de 50 a 50 a 99,5 a 0,5.

Preferiblemente, el catalizador se precalienta hasta una temperatura a la que comienza la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo. El catalizador puede precalentarse mediante calentamiento directo o calentamiento catalítico.

Más preferiblemente, el método de calentamiento catalítico comprende alimentar al catalizador un gas que contiene oxígeno y un compuesto iniciador que es más fácilmente oxidable que el hidrocarburo que ha de oxidarse parcialmente, adecuadamente metanol, hidrógeno o éter dimetílico.

Preferiblemente, la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno se alimenta al catalizador cuando el catalizador ha alcanzado la temperatura a la que se producirá la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.

La presente invención en una forma preferida es una combinación autónoma de oxidación parcial y reformado con vapor de agua del hidrocarburo, efectuándose el reformado con vapor de agua introduciendo vapor de agua en la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno después de que haya comenzado la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.

El procedimiento de la presente invención puede ponerse en práctica en combinación con una reacción de conversión de agua para la reducción de monóxido de carbono en el hidrógeno producido a partir del hidrocarburo.

El catalizador para la reacción de conversión de gas de agua es preferiblemente un catalizador basado en cobre o hierro.

El catalizador de la reacción de conversión de gas de agua puede añadirse al catalizador basado en rodio para la reacción de generación de hidrógeno.

A partir de otro aspecto más, la presente invención es el uso en un sistema de pila de combustible del procedimiento que se define anteriormente para la generación catalítica de hidrógeno.

Se ha encontrado que una alta proporción de circonia induce una temperatura de encendido inferior, pero da como resultado una temperatura superior para el funcionamiento autónomo y así provoca una desactivación más rápida del catalizador, mientras que una alta proporción de ceria disminuye la temperatura de la operación autónoma y mejora la durabilidad.

Ventajas del procedimiento de la presente invención incluyen las siguientes:

- (i) permite que combustibles hidrocarbonados de cadena lineal infraestructurales existentes se usen para la generación de hidrógeno;
- (ii) permite generación de hidrógeno altamente compacta y sensible;
- (iii) es autónomo;
- (iv) funciona a temperaturas comparativamente bajas;
- (v) produce principalmente hidrógeno y dióxido de carbono sin la necesidad de uno o más reactores de conversión de agua separados o integrales (y así es una mejora considerable sobre tecnologías de generación de combustible existentes);
- (vi) existe poca o ninguna deposición de carbono sobre el catalizador;
- (vii) no existe evidencia de envenenamiento con azufre del catalizador; y
- (viii) proporciona un sistema catalítico que muestra alta eficacia de conversión y alta selectividad hacia la formación de hidrógeno.

La presente invención se describe adicionalmente por medio de los siguientes Ejemplos ilustrativos.

La siguiente información de fondo se da con respecto a los Ejemplos ilustrativos.

(i) *Experimentos Programados para la Temperatura del Reactor a Microescala*

Se diseñó una instalación de prueba de microrreactor para medir la velocidad de generación de hidrógeno y para proporcionar un análisis completo de productos durante:

- (a) una reacción con temperatura programada de cada combustible con aire y aire/agua; y
- (b) un reformado oxidativo autónomo de cada combustible.

Para cada combustible, se calcularon condiciones experimentales óptimas para la oxidación parcial y el reformado autotérmico. El reactor se calentó a continuación en horno hasta la temperatura inicial que había de estudiarse; esta era la temperatura mínima requerida para mantener cualquier alimentación o alimentaciones de líquido en fase de vapor. Cuando la temperatura se hubo estabilizado, los flujos calculados se introdujeron en el catalizador y la composición de la corriente de salida se analizó. Los reaccionantes siempre se suministraban en fase gaseosa, es decir las alimentaciones líquidas se prevaporizaban. La temperatura del horno se incrementó a continuación incrementalmente hasta que se alcanzaba la conversión completa del combustible. Cuando se establecían las condiciones para la generación de hidrógeno máxima, se llevaron a cabo experimentos adicionales para observar si variar las alimentaciones de aire, combustible o agua mejoraba adicionalmente el rendimiento de hidrógeno.

(ii) *Pruebas de Estabilidad de Catalizador a Microescala*

Después de optimizar las condiciones para la generación de hidrógeno para cada combinación de catalizador/combustible, se llevó a cabo una prueba de durabilidad durante 6-8 horas bajo esas condiciones. La composición del reformado se registró a intervalos horarios. La disminución en la actividad del catalizador podía verificarse a partir de cualquier cambio en el rendimiento de hidrógeno. Después de la terminación de la prueba, el catalizador se inspeccionó con respecto a signos de retención de carbono.

(iii) *Experimentos Autónomos en Reactor a Microescala y Experimentos en Reactor HotSpot*

El encendido podía inducirse elevando la temperatura del lecho de catalizador mediante calentamiento directo (usando el horno) o mediante calentamiento catalítico (alimentando hidrógeno y aire a temperatura ambiente). Cuando el lecho de catalizador alcanzaba la temperatura de encendido (conocida a partir de experimentos de temperatura programada), el horno se retiró o la alimentación de hidrógeno/aire se cambió a combustible/aire. Cuando se alcanzaba la temperatura óptima calculada para el funcionamiento autotérmico, se introducía agua en la corriente de alimentación.

ES 2 273 478 T3

Para experimentos aumentados a escala usando un reactor HotSpot, se empleaba el método básico que se esboza para experimentos autónomos en reactor a microescala.

(iv) *Metano*

Este se usó como un modelo para el gas natural (véanse los Ejemplos 1 a 3).

(v) *Nafta de Cadena Lineal*

Se usó heptano como un modelo para nafta de cadena lineal (véase el Ejemplo 4).

(vi) *Gasolina Reformulada (RFG)*

La gasolina reformulada (RFG) contiene hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, productos aromáticos, oxigenados y compuestos azufrados, pero está compuesta principalmente por hidrocarburos de cadena lineal (véase el Ejemplo 5).

(vii) *Gasolina*

Se usaron octano normal de cadena lineal e isooctano de cadena ramificada como modelos para gasolina (véanse los Ejemplos 6 y 7).

(viii) *AVCAT*

El AVCAT es un combustible para turbinas de aviación, que se usó debido a su similitud de composición con combustibles diésel (véase el Ejemplo 8).

Ejemplo 1

Reformado de Metano a Temperatura Programada

Una partida de catalizador con una composición nominal de 1% de Rh/CeO₂-CrO₂ (basada en las proporciones de los precursores) se preparó impregnando 50 g de material de soporte de ceria-circonia 50:50 (en masa) con una solución acuosa de sal de Rh. La cantidad requerida de solución de impregnación (30 cm³) se preparó añadiendo agua destilada a 3,64 g de nitrato de rodio(III) acuoso que contenía 0,5 g de rodio.

La solución de impregnación se añadió al material de soporte y se mezcló a fondo. El agua en exceso se retiró de la pasta resultante, que se dejó a continuación durante 2 horas para formar una torta semirrígida. Después de romper la torta, los grumos se secaron a 120°C durante 8 horas, antes de calcinarse en aire estático a 500°C durante 2 horas. Finalmente, el catalizador se trituró, se nodulizó (usando una presión de 8500 kg cm⁻² durante 15 minutos) y se tamizó para recoger gránulos en el intervalo de 0,3-0,8 mm de diámetro. No se requería una activación especial antes de la prueba.

Un pequeño lecho (0,2 g) del catalizador granulado preparado como antes se cargó en un reactor de cuarzo tubular, que se situó en el centro de un horno. Una mezcla de metano (9,5 cm³ min⁻¹ estándar), aire (25 cm³ min⁻¹ estándar) y vapor de agua (31 cm³ min⁻¹ estándar) se hizo pasar a través del lecho de catalizador, mientras la temperatura dentro del horno se elevaba a 2°C min⁻¹ desde 105°C hasta 800°C. La velocidad de producción de hidrógeno alcanzaba un máximo cuando la temperatura del lecho de catalizador alcanzaba 555°C. A esta temperatura, 98,5% del metano se convertía en un reformado que contenía 21% de H₂, 6% de CO₂, 0,9% de CO y 65% de N₂ (más agua y metano sin reaccionar).

Ejemplo 2

Reformado de Metano Autónomo a Escala de Microrreactor

Un lecho (1,0 g) del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se cargó en un reactor de cuarzo. A diferencia del Ejemplo 1, sin embargo, no se suministró calor externo mediante el horno en este Ejemplo 2. En cambio, el lecho de catalizador se calentó inicialmente alimentando hidrógeno (200 cm³ min⁻¹ estándar) y aire (174 cm³ min⁻¹ estándar) cuando la temperatura alcanzaba 600°C, la alimentación gaseosa se cambió por metano (40 cm³ min⁻¹ estándar) y aire (174 cm³ min⁻¹ estándar). Bajo estas condiciones de oxidación parcial, al temperatura del lecho se estabilizaba a 625°C y la conversión de metano alcanzaba 45%. La composición del preformado era 10,5% de H₂, 9% de CO₂, 1,8% de CO, 12% de CH₄ y 60% de N₂ (más agua).

Cuando la administración gaseosa se cambiaba por metano (24 cm³ min⁻¹ estándar), aire (130 cm³ min⁻¹ estándar) y vapor de agua (124,5 cm³ min⁻¹ estándar), la temperatura del lecho caía hasta 605°C, pero la concentración de H₂ en el reformado ascendía hasta 12,5%. Bajo estas condiciones, el catalizador estaba funcionando mediante una combinación autónoma de oxidación parcial y reformado con vapor de agua de metano. Por otra parte, reduciendo la pérdida de calor del reactor, la cantidad de reformado con vapor de agua podía incrementarse. Esto daba como

ES 2 273 478 T3

resultado un 97% de conversión de metano y un reformado que contenía 24% de H₂, 11,5% de CO₂, 0,8% de CO u 49% de N₂ (más agua y metano sin reaccionar). No había signos de desactivación durante las 7 horas de la prueba.

Ejemplo 3

Reformado de Metano en HotSpot

Un lecho radial (80 g) del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se probó usando un reactor HotSpot adecuadamente modificado. El reactor HotSpot permite la inyección múltiple de combustible, agua y aire en un lecho de catalizador que cataliza la oxidación parcial y el reformado con vapor del combustible. Basándose en los resultados del Ejemplo 2, el reactor HotSpot se modificó para incluir aislamiento térmico (para evitar pérdidas de calor del reactor) y conectores y ajustes para alta temperatura (para tolerar las altas temperaturas en comparación con el reformado de metanol).

La temperatura del lecho catalítico radial se elevó alimentando hidrógeno (0,85 litros min⁻¹ estándar) y aire (2,6 litros min⁻¹ estándar). Cuando la temperatura del lecho alcanzaba 600°C, la alimentación gaseosa se cambió por metano (1,14 litros min⁻¹ estándar) y aire (4,67 litros min⁻¹ estándar). La temperatura del catalizador permanecía a 600°C durante la oxidación parcial de metano. El análisis en seco del reformado, mediante cromatografía de gases e IR no dispersiva, mostraba 15% de H₂, 3% de CO₂, 2% de CO, 66% de N₂ y 14% de CH₄.

Cuando el agua se añadía a la alimentación gaseosa (vaporizando líquido a una velocidad de 4,6 cm³ min⁻¹), el reactor HotSpot comenzaba a funcionar mediante una combinación autónoma de oxidación parcial y reformado con vapor de agua. Esto tenía el efecto de disminuir la temperatura del lecho (hasta 540°C), pero elevando la conversión de metano hasta 97% y la velocidad de producción de hidrógeno (hasta 135 litros h⁻¹). El análisis en seco del reformado mostraba ahora 32% de H₂, 13% de CO₂, 1,3% de CO, 53% de N₂ y 0,8% de CH₄. Cuando las velocidades de alimentación se cambiaban (hasta metano: 6,49 litros min⁻¹ estándar; aire: 18,74 litros min⁻¹ estándar; vapor de agua: 6,31 litros min⁻¹ estándar), el rendimiento de hidrógeno ascendía hasta 585 litros h⁻¹ y permanecía estable durante 7 horas de prueba.

Ejemplo 4

Reformado de Heptano Autónomo a Escala de Microrreactor

Una partida de catalizador se preparó mediante el método descrito en el Ejemplo 1, excepto que el material de soporte era 80:20 (en masa) de ceria-circonia.

Un lecho (0,2 g) de catalizador preparado como antes se cargó en un reactor de cuarzo. La temperatura del lecho de catalizador se elevó hasta 200°C mediante calentamiento en horno. El horno se apagó a continuación, antes de que se hicieran pasar a través del lecho de catalizador vapor de heptano (3,9 cm³ min⁻¹) y aire (64,5 cm³ min⁻¹). Cuando el catalizador alcanzaba 575°C, se añadía vapor de agua (124,4 cm³ min⁻¹) y la velocidad de alimentación de aire se disminuía (hasta 24,1 cm³ min⁻¹). La temperatura del catalizador se estabilizaba a 625°C. La concentración de hidrógeno del reformado seco era 22%.

Ejemplo 5

Gasolina Reformulada Autónoma a Escala de Microrreactor

Un lecho reciente (0,2 g) del catalizador preparado en el Ejemplo 4 se cargó a un reactor de cuarzo. La temperatura del lecho de catalizador se elevó hasta 200°C mediante calentamiento en horno. El horno se apagó a continuación, antes de que se hicieran pasar a través del lecho de catalizador vapor de gasolina reformulada (producido vaporizando el líquido a una velocidad de 1,5 cm³ hora⁻¹) y aire (62,8 cm³ min⁻¹). Cuando el catalizador alcanzaba 600°C, se añadía vapor de agua (62,5 cm³ min⁻¹) y la temperatura del lecho se estabilizaba a 590°C. La concentración de hidrógeno del reformado seco era 28,5%.

Ejemplo 6

Reformado de Temperatura Programada de Octano Normal

Un lecho (0,2 g) del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se cargó en un reactor de cuarzo, que se situó en el centro de un horno. Una mezcla de vapor de octano normal (producido vaporizando el líquido a una velocidad de 4 cm³ hora⁻¹), aire (175 cm³ min⁻¹) y vapor de agua (producido vaporizando agua a una velocidad de 4 cm³ hora⁻¹) se hizo pasar a través del lecho de catalizador, mientras la temperatura dentro del horno se elevaba a 2° min⁻¹ desde 400°C hasta 650°C. La velocidad de producción de hidrógeno alcanzaba una meseta cuando la temperatura del lecho de catalizador alcanzaba 550°C. A esta temperatura, todo el octano normal se convertía en un reformado, que cuando estaba seco contenía 37% de H₂, 12% de CO₂, 7% de CO y nitrógeno. No había signos de desactivación cuando la temperatura del lecho del catalizador se mantenía a 550°C durante 4 horas.

Ejemplo 7

Reformado de Isooctano con Temperatura Programada

- 5 Se siguió exactamente el procedimiento experimental descrito en el Ejemplo 6 anteriormente, excepto que el octano normal se reemplazó por isooctano. De nuevo, la velocidad de producción de hidrógeno alcanzaba una meseta cuando la temperatura del lecho de catalizador alcanzaba 550°C. A esta temperatura, todo el isooctano se convertía en un reformado, que cuando se secaba contenía 33% de H₂, 15% de CO₂, 5% de CO y nitrógeno. No había signos de desactivación cuando la temperatura del lecho de catalizador se mantenía a 550°C durante 4 horas.

10

Ejemplo 8

Reformado de AVCAT con Temperatura Programada

- 15 Un lecho (0,2 g) del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se cargó en un reactor de cuarzo, que se situó en el centro de un horno. Una mezcla de combustible de AVCAT (producido vaporizando el líquido a una velocidad de 4 cm³ hora⁻¹), aire (300 cm³ min⁻¹) y vapor de agua (producido vaporizando agua a una velocidad de 4 cm³ hora⁻¹) se hizo pasar a través del lecho de catalizador, mientras la temperatura dentro del horno se elevaba a 2° min⁻¹ desde 400°C hasta 650°C. La velocidad de producción de hidrógeno alcanzaba una meseta cuando la temperatura del lecho de catalizador alcanzaba 600°C. A esta temperatura, la mayoría del combustible de AVCAT se convertía en un reformado, que cuando se secaba contenía 28% de H₂, 14% de CO₂, 3% de CO y nitrógeno. Cuando se mantenía a esta temperatura, había alguna desactivación durante la primera hora, pero a continuación el rendimiento se estabilizaba a 24% de H₂, 14% de CO₂, 3% de CO y nitrógeno.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la generación catalítica de hidrógeno mediante la combinación autónoma de oxidación parcial y reformado con vapor de agua de un hidrocarburo, que comprende poner en contacto una mezcla del hidrocarburo y un gas que contiene oxígeno y vapor de agua con un catalizador que comprende rodio dispersado sobre un material de soporte refractario que comprende como cationes cerio y circonio, **caracterizado** porque la relación en peso de ceria a circonia en el material de soporte es de 50:50 a 99,5:0,5.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se introduce vapor de agua en la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno después de que haya comenzado la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el hidrocarburo es un hidrocarburo de cadena lineal o un hidrocarburo de cadena ramificada.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el hidrocarburo contiene de 1 a 15 átomos de carbono.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el hidrocarburo contiene de 1 a 7 átomos de carbono.
- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrocarburo se selecciona de metano, propano, butano, hexano, heptano, octano normal, isooctano, naftas, gas de petróleo licuado, petróleo reformulado y combustibles de tipo diésel.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas que contiene oxígeno es aire.
- 30 8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el rodio comprende de 0,1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso del peso total del catalizador soportado.
9. Un procedimiento de acuerdo la reivindicación 8, en el que el rodio comprende de 0,2 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso del peso total del catalizador soportado.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de soporte de óxido refractario es una mezcla de ceria y circonia.
- 40 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador se precalienta hasta una temperatura a la que comienza la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador se precalienta mediante calentamiento directo hasta una temperatura a la que comienza la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.
- 45 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador se precalienta mediante calentamiento catalítico hasta una temperatura a la que comienza la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el catalizador se precalienta alimentando al catalizador un gas que contiene oxígeno y un compuesto iniciador que es más fácilmente oxidable que el hidrocarburo que ha de oxidarse parcialmente.
- 50 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el compuesto iniciador se selecciona de metanol, hidrógeno y éter dimetílico.
- 55 16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de hidrocarburo y gas que contiene oxígeno se alimenta al catalizador cuando el catalizador ha alcanzado la temperatura a la que se produce la oxidación parcial autónoma del hidrocarburo.
- 60 17. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, puesto en marcha en combinación con una reacción de conversión de gas de agua catalizada para la reducción de monóxido de carbono en el hidrógeno producido a partir del hidrocarburo.
18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el catalizador para la reacción de conversión de gas de agua es un catalizador basado en cobre o hierro.
- 65 19. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18, en el que el catalizador de la reacción de conversión de gas de agua se añade al catalizador basado en rodio para la reacción de generación de hidrógeno.

ES 2 273 478 T3

20. El uso en un sistema de pila de combustible del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para la generación catalítica de hidrógeno.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65