

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
20 de Julio de 2006 (20.07.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/075035 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 21/06 (2006.01) **C01B 3/32** (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)

(74) Mandatario: **UNGRÍA LÓPEZ, Javier**; Avda. Ramón
Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/000696

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:
21 de Diciembre de 2005 (21.12.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200500056 14 de Enero de 2005 (14.01.2005) ES

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):
GREENCELL, S.A. [ES/ES]; Avda. de la Buhaira, 2,
E-41018 Sevilla (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **BENITO GONZÁLEZ, Manuel, Jesús**; Plaza Pico de Salvaguardia, 7, 2ºD, E-28035 Madrid (ES). **SANZ YAGÜE, Juan, Luis** [ES/ES]; Plaza Mayor, s/n, E-09462 Hontangas, Burgos (ES). **ISABEL GÓMEZ, Ruth** [ES/ES]; San Alfonso Rodríguez 13, 3ºB, E-40001 Segovia (ES). **DAZA BERTRAND, Loreto** [ES/ES]; Romero Robledo, 6, 2ºA, E-28008 Madrid (ES).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: CATALYST FOR A CATALYTIC PROCESS WHICH IS USED TO OBTAIN HYDROGEN FROM BIOETHANOL AND/OR ETHANOL, CATALYST-PREPARATION METHOD AND USE THEREOF IN SAID CATALYTIC PROCESS

(54) Título: CATALIZADOR PARA UN PROCESO CATALÍTICO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL Y/O ETANOL7 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR, Y SU USO EN EL PROCESO CATALÍTICO

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst which is used to obtain hydrogen or a hydrogen-rich gas that is suitable for use in fuel cells or other applications from bioethanol and/or ethanol, comprising a support, a promoter agent and an active phase which is incorporated into the support, said catalyst taking the form of a calcinated solid in which the support comprises at least one oxide with high surface mobility and is modified with the promoter agent. According to the invention, the promoter agent comprises at least one oxide of a rare earth metal that is selected from the lanthanide group and the active phase comprises at least one oxide of a transition metal from group VIII or IB.

(57) Resumen: Un catalizador para la obtención de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno adecuado para su empleo en pilas de combustible u otras aplicaciones, a partir de bioetanol y/o etanol que comprende un soporte, un agente promotor, y una fase activa incorporada en el soporte, siendo el catalizador es un sólido calcinado en el que el soporte comprende al menos un óxido de elevada movilidad superficial, y es un soporte modificado con el agente promotor, el agente promotor es al menos un óxido de un metal de tierras raras seleccionado del grupo comprendido por lantánidos, y la fase activa comprende al menos un óxido de un metal de transición del grupo VIII o IB.

WO 2006/075035 A1

-1-

**CATALIZADOR PARA UN PROCESO CATALÍTICO PARA LA OBTENCIÓN
DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL Y/O ETANOL,
PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR, Y SU USO EN
EL PROCESO CATALÍTICO**

5 **CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención pertenece al campo técnico de los catalizadores para reformado de etanol o bioetanol y la producción de corrientes gaseosas ricas en hidrógeno que pueden utilizarse en plantas de producción de hidrógeno, motores de combustión y, en especial, como
10 combustible en sistemas de pilas de combustible u otros usos alternativos.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

El etanol es una fuente de energía renovable que
15 está jugando un papel importante de manera creciente en la calidad del aire, la seguridad económica del sector agrícola y dirigiendo cambios en la seguridad de la política energética. Los constantes avances en la tecnología enzimática y procesado, están incrementando la
20 viabilidad de la producción de etanol a partir de materias primas de bajo coste. En la actualidad, y en base a criterios medioambientales, los distintos gobiernos europeos y americanos están incentivando el mercado del etanol, reduciendo e incluso eliminando los
25 impuestos con los que grava los combustibles convencionales.

Del mismo modo, las pilas de combustible son una tecnología emergente capaz de aumentar la eficiencia energética, así como reducir de manera drástica las
30 emisiones de los sistemas, tanto móviles como estacionarios, en los que esta tecnología es aplicable.

Los fabricantes de automóviles han identificado la infraestructura del combustible como uno de los puntos más críticos en la determinación de la elección de la
35 tecnología a aplicar en los vehículos y, por tanto, para

-2-

la aplicación de las pilas de combustible en el sector transporte. Las ventajas del etanol como combustible se derivan de que la tecnología, tanto para la distribución como para el almacenamiento, es muy similar a la empleada en el caso de la gasolina. El etanol podría ser dispensado en las estaciones de servicio del mismo modo que la gasolina introduciendo en los equipos muy pocas modificaciones.

Las pilas de combustible necesitan una fuente de hidrógeno para producir electricidad, pero el hidrógeno es difícil de almacenar y de transportar. El etanol es un líquido rico en hidrógeno; por lo tanto, no existen barreras técnicas para el empleo del etanol como portador de hidrógeno, para aplicaciones basadas en pilas de combustible. De este modo, el etanol podría ser utilizado como fuente de hidrógeno, tanto en aplicaciones estacionarias como para aplicaciones móviles mediante un proceso de reformado.

Una gran parte del coste de producción de etanol se debe a los procesos de separación del agua, ya que el producto directamente obtenido de la fermentación contiene entre un 8% y un 12% de alcohol. Para poder emplear el alcohol en motores de combustión interna, o como aditivo a la gasolina, es necesario elevar la concentración a niveles superiores al 99,9%. Hay que considerar que este proceso resulta muy caro, ya que el sistema etanol-agua presenta un azeótropo a una composición del 95,6%. En cuanto a la utilización como fuente de hidrógeno para pilas de combustible, el etanol necesitaría ser sometido a un proceso de reformado con vapor de agua, por lo que parecería en principio más rentable utilizar mezclas de etanol y agua; con esto, se reducirían los costes de producción de etanol de manera apreciable. Sin embargo, es necesario considerar que la aplicación de esta tecnología depende de manera muy

-3-

significativa de aspectos logísticos. En este sentido, resulta más caro distribuir por transporte terrestre o marítimo mezclas diluidas de etanol, con el bajo potencial energético que ello supone, que distribuir etanol de elevada pureza. Otro aspecto a considerar, es que, en base a la tecnología actual, se requieren elevadas relaciones agua/etanol, para evitar problemas de desactivación del catalizador de reformado. El agua alimentada en exceso se puede realimentar en el sistema, economizando su consumo, por lo que en este caso sería óptimo alimentar al sistema etanol de elevada pureza.

La reacción de reformado es una reacción compleja donde se pueden producir numerosas reacciones secundarias, pudiéndose obtener una serie de subproductos entre los que cabe citar: acetaldehído, metano, monóxido de carbono, ácido acético, etileno, dietil éter, acetona. La dificultad esencial de esta reacción reside en que, según la bibliografía, es necesario trabajar a relaciones vapor de agua/carbón muy elevadas para evitar la formación de depósitos de carbón sobre el catalizador, causa esencial del envenenamiento de los catalizadores desarrollados hasta la fecha. Como se ha reseñado con anterioridad, la composición del etanol obtenida por fermentación suele estar comprendida entre el 8-12%. Si se empleara esta concentración, se reducirían los elevados costes de purificación, pero se incrementarían los costes en la etapa de reformado, ya que el agua, debido a su calor latente, requiere una elevada cantidad de energía para ser evaporada. Para poder trabajar en relaciones vapor de agua/carbón lo más bajas posibles y lograr aumentar la eficiencia del proceso, sería necesario utilizar catalizadores resistentes al envenenamiento que pudieran trabajar en esas condiciones.

El empleo de soportes catalíticos de elevada superficie con acidez superficial, promueve las

-4-

reacciones de deshidratación del etanol, que se traduce en la formación de etileno; el etileno es un compuesto de gran reactividad, que se descompone con enorme facilidad dando lugar a carbón, que se deposita sobre los centros
5 activos del catalizador produciendo su envenenamiento. Este envenenamiento es detectable por descensos en la conversión de etanol, así como en la distribución de productos obtenida, aumentando las concentraciones de productos secundarios, tales como acetaldehído, etano,
10 acetona, etileno, diétil éter.

En este marco, se han empleado metales de transición que presentan una alta actividad catalítica, y de otro lado emplear soportes con baja acidez superficial, o soportes en los que se potencie su basicidad. En este
15 sentido en la bibliografía aparecen catalizadores en los que se modifica el soporte, en concreto la alúmina, con óxido de calcio para neutralizar su acidez superficial y evitar las reacciones de deshidratación del etanol, logrando disminuir la velocidad de deshidratación del
20 catalizador. Otra vía utilizada consiste en emplear soportes básicos como es el caso del óxido de magnesio, pero los resultados obtenidos no logran aumentar de manera apreciable la actividad y estabilidad del catalizador.

25 Sin embargo, hasta la fecha no se conocen catalizadores que permitan realizar procesos catalíticos de reformado del etanol o del bioetanol con rendimientos en hidrógeno satisfactorios, que además tengan una actividad duradera y que no resulten excesivamente
30 costosos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto un nuevo catalizador para un proceso catalítico para la obtención de hidrógeno a partir de bioetanol y/o etanol que supere
35 los inconvenientes del estado de la técnica, un

-5-

procedimiento de preparación de tal catalizador, y el uso del catalizador en tal proceso catalítico.

De acuerdo con la invención, el catalizador es un sólido calcinado que comprende un soporte, un agente promotor, y una fase activa incorporada en el soporte, caracterizado porque el catalizador es un sólido calcinado, preferentemente a una temperatura superior a 600°C, en el que

el soporte comprende al menos un óxido de elevada movilidad superficial como por ejemplo óxido de zirconio, y es un soporte modificado con el agente promotor,

el agente promotor es al menos un óxido de un metal de tierras raras seleccionado del grupo comprendido por lantánidos, preferentemente óxido de lantano, óxido de cerio y combinaciones de los mismos,

la fase activa comprende al menos un óxido de un metal de transición del grupo VIII o grupo IB, preferentemente níquel, cobalto, cobre, hierro, rodio, paladio, rutenio, platino y combinaciones de los mismos.

Este catalizador, empleado en procesos catalíticos de reformado de etanol o bioetanol, presenta una alta actividad catalítica, con conversión total de etanol, alta selectividad para la producción de hidrógeno, sin formación de subproductos secundarios, y alta estabilidad, sin desactivación apreciable tras 500 horas de operación en continuo, porque contiene uno o varios óxidos de metales de transición del grupo VIII como fase activa, utiliza como sustrato un óxido de elevada movilidad superficial y como promotor uno o varios óxidos de metales de tierras raras seleccionados del grupo de los lantánidos. Preferentemente, el metal de transición utilizado como fase activa es el níquel o el cobalto, el sustrato utilizado como soporte es el óxido de zirconio y el metal de tierras raras utilizado como promotor es el lantano o el cerio y sus óxidos el La_2O_3 y el CeO_2 .

-6-

En una realización de la invención, el catalizador comprende óxido de cobalto (metal de transición de la fase activa), óxido de zirconio (óxido de elevada movilidad superficial) y óxido de lantano (agente promotor), y presenta el siguiente difractograma de rayos X,

2 θ	Intensidad relativa
24.31	D
28.28	Mf
31.52	F
40.84	D
44.94	D
50.24	M
55.56	F
62.96	F
71.32	F
77.44	F
89.96	Md

en la que la intensidad relativa de las líneas se ha calculado como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf) un porcentaje de 80-100, fuerte (f) un porcentaje de 60-80, media (m) un porcentaje de 40-60, débil (d) un porcentaje de 20-40, y muy débil (md) un porcentaje de 0-20.

El catalizador obtenido se caracterizó por difracción de rayos X detectándose los picos de difracción correspondientes al óxido de cobalto, óxido de zirconio y óxido de lantano. El equipo empleado en estos análisis consistía en un difractómetro de la marca SEIFERT 3000P acoplado a un sistema informático para la adquisición y tratamiento de los datos. Se tomó registro de los difractogramas para un ángulo comprendido entre 4°

-7-

y 80° empleando la radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda = 0.154005980$ nm, eliminando la radiación $\text{K}\beta$ mediante un filtro de níquel, siendo estimado el error de ventana en $0.1(1+\sin\theta)$. El equipo disponía de un monocromador secundario. La identificación de las fases cristalinas se realizó tomando como referencia la base de datos de difracción de rayos X del Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1971, gestionada mediante un programa informático denominado PDFWIN.

De acuerdo con una preparación del catalizador, éste puede comprender un 1 a 30% en peso del agente promotor y un 1 a 15% en peso de la fase activa. Preferentemente, el catalizador comprende un 5 a 11% en peso del agente promotor y un 3 a 10% en peso de la fase activa. En una preparación preferida el catalizador comprende un 8 a 10 % en peso de óxido de lantano como agente promotor y un 5 a 7 % en peso de cobalto como fase activa.

El óxido de elevada movilidad superficial puede haber sido calcinado antes de ser modificado con el agente promotor. Asimismo, el soporte modificado con el agente promotor puede haber sido calcinado antes de que se haya incorporado la fase activa.

Cuando el catalizador se emplea en un proceso catalítico de reformado de etanol o bioetanol llevado a cabo en lecho fijo, con relaciones etanol/agua en volumen entre 1/1,25 y 1/5, temperaturas comprendidas entre 600°C y 900°C y presiones comprendidas entre 0 y 3 bar, se ha detectado que en esas condiciones, se produce una conversión total de etanol con selectividad a hidrógeno comprendida entre 65 y 72%, obteniendo como únicos subproductos monóxido de carbono y metano, además de dióxido de carbono. En ensayos de larga duración de más de 500 horas en esas mismas condiciones, se mantiene la actividad y selectividad del catalizador, sin apreciarse signos de desactivación, y sin formación apreciable de

-8-

otros subproductos.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación del catalizador con las características antes descritas. Este procedimiento
5 comprende

una primera etapa en la que el óxido de elevada movilidad superficial se modifica con el agente promotor para obtener el soporte modificado,

una segunda etapa en la que la fase activa se
10 incorpora al soporte modificado para obtener un precursor del catalizador, por ejemplo mediante impregnación o adsorción en disolución (preferentemente en un disolvente inerte), mediante un proceso sol-gel, mediante micromulsión o mediante coprecipitación, sometiéndose, en
15 caso necesario el precursor a una etapa de secado, y

una tercera etapa en la que el precursor se somete a calcinación a una temperatura de al menos 600°C.

En una realización de este procedimiento se parte de polvo de óxido de zirconio modificado con óxido de
20 lantano u óxido de cerio, que se utiliza como soporte, al que se ha incorporado de forma homogénea una sal de la fase activa, de níquel, cobalto cobre con anterioridad a ser calcinado en la tercera etapa a alta temperatura como por ejemplo a una temperatura comprendida entre 700°C y
25 900°C.

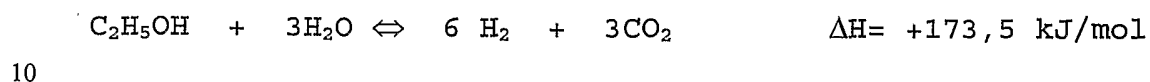
Asimismo, el soporte puede ser previamente calcinado a alta temperatura, como por ejemplo a una temperatura de al menos 700°C, y preferentemente a una temperatura entre 750°C y 900°C.

30 La presente invención también se refiere al uso del catalizador con las propiedades más arriba descritas, en un método para obtener hidrógeno a partir de bioetanol y/o etanol, cuyo método es un proceso catalítico de reformado de un portador (donante) de hidrógeno
35 seleccionado entre el grupo comprendido por etanol,

-9-

bioetanol y mezclas de los mismos, en el que se hace reaccionar el portador de hidrógeno con agua, preferentemente en forma de vapor de agua, en presencia del catalizador, a una temperatura entre 600°C y 800°C para obtener una mezcla de gases que contiene hidrógeno.

Este proceso catalítico para la producción de hidrógeno de reformado se basa en la reacción:



y permite la reacción de reformado de etanol o bioetanol, particularmente con relaciones etanol/agua en volumen comprendidas entre 1/1,25 y 1/5 y preferentemente entre 1/1,5 y 1/4, ambas incluidas. En una realización particular la relación etanol/agua es de 1/3 v/v $\pm$ 10% ó 1/2 v/v $\pm$ 10%.

Para la reacción del agua y el portador de hidrógeno son idóneas presiones entre 0 y 5 bar, y particularmente entre 0 y 3 bar. En una realización preferente del procedimiento, el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a presión atmosférica. Por otra parte, el agua y el portador de hidrógeno pueden hacerse reaccionar a una temperatura entre 650°C y 750°C y particularmente a una temperatura de 700°C $\pm$ 5%.

En una realización de este uso según la invención, la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se alimenta a una pila de combustible de alta temperatura. En este caso, esta mezcla que contiene el hidrógeno producido puede ser alimentada directamente al ánodo de una pila de combustible de alta temperatura, como por ejemplo, pilas de combustible de carbonatos fundidos - MCFC- o pilas de combustible de óxidos sólidos -SOFC, IT-SOFC- sin necesidad de purificación. Esto se debe a que el CO₂ se comportaría como un inerte, y el resto de

-10-

compuestos presentes en la mezcla de gases, tales como CO y CH₄, actuarían como combustible en este tipo de celdas, donde por reacción con el oxígeno del aire alimentado en el cátodo, se generaría energía eléctrica.

5 En otra realización del uso de la invención, la mezcla de gases que comprende el hidrógeno resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se somete a una etapa de purificación para convertir al menos parte de monóxido de carbono eventualmente presente
10 en la mezcla de gases, en dióxido de carbono para obtener una mezcla de gases purificada, y porque dicha mezcla se alimenta a una pila de combustible. Esta realización es especialmente adecuada para el caso de pilas de combustible de temperatura intermedia, como por ejemplo,
15 pilas de combustible de ácido fosfórico -PAFC- o pilas de combustible de baja temperatura, como por ejemplo, pilas de combustible poliméricas -PEMFC-, en la que es necesario introducir distintas etapas de purificación para reducir la concentración de monóxido de carbono a
20 los niveles requeridos para el correcto funcionamiento de tales pilas de combustible (1% y 50 ppm, respectivamente). Para llevar a cabo esta purificación, puede emplearse una reacción denominada "desplazamiento del gas de agua" (*water gas shift*, WGS), en la que el
25 monóxido de carbono reacciona con agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono. La ventaja de esta reacción es doble, ya que, además de eliminar el CO presente en la corriente de reformado, se aumenta el contenido en hidrógeno. Generalmente, la concentración
30 remanente de CO que suele quedar después de la etapa WGS, suele ser más elevada que la que se puede alimentar a una pila de combustible de baja temperatura de tipo polimérico. Para reducir esta concentración de CO remanente existen varias alternativas entre las que cabe
35 destacar los sistemas PSA (*Pressure Swing Adsorption*),

-11-

metanación y oxidación selectiva de monóxido de carbono. El agua generada en la pila de combustible, se podría recircular al proceso de producción de hidrógeno, minimizando su consumo en el esquema global del proceso.

5 Puede observarse que la presente invención no sólo permite obtener hidrógeno a partir de bioetanol y/o etanol con un catalizador económico, duradero y estable, sino también la producción estacionaria y no estacionaria de tal hidrógeno, con un rendimiento en la producción de
10 hidrógeno próximo al termodinámico en las condiciones empleadas. Además la mezcla de gases generada puede servir de alimentación directa a pilas de combustible de media o alta temperatura.

15

EJEMPLOS

A continuación se describirán aspectos de la invención sobre las base de unos ejemplos en los que se hará referencia a unas figuras que forman parte integrante de la presente memoria descriptiva, donde

20 la figura 1 es un difractograma de rayos X de una realización del catalizador de la presente invención;

la figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de la determinación del tamaño de poros de muestras del catalizador caracterizado en la figura 1;

25 la figura 3 muestra los resultados de ensayos de conversión de etanol realizados con el catalizador correspondiente a las figuras 1 y 2;

la figura 4 muestra los resultados de ensayos de conversión de etanol realizados con el catalizador
30 correspondiente a las figuras 1 y 2;

la figura 5 muestra los resultados de ensayos de conversión de etanol realizados con otra realización del catalizador de la presente invención; y

35 la figura 6 muestra los resultados de ensayos de conversión de etanol realizados con el mismo catalizador

al que se refiere la figura 5.

EJEMPLO 1:

Preparación del catalizador: Se pesaron 5 g de soporte
5 consistente en óxido de zirconio modificado con 10% de
óxido de lantano calcinado a 800°C. Se pesaron 1,299 g de
nitrato de cobalto hexahidratado y se disolvieron en
100ml de agua destilada. La mezcla se sometió a vacío de
0,5 a 0,7 bar, una temperatura aproximada de 70°C y a
10 rotación a una velocidad de 20rpm durante 4 horas hasta
sequedad total. El polvo resultante se secó en estufa a
110°C durante una noche. Posteriormente se calcinó al
aire a 750°C durante 2 horas, con una velocidad de
calentamiento de 5°C/min. Finalmente, se dejó enfriar el
15 catalizador lentamente hasta alcanzar la temperatura
ambiente.

El catalizador obtenido se caracterizó por
difracción de rayos X detectándose los picos de
difracción correspondientes al óxido de cobalto, óxido de
20 zirconio y óxido de lantano. El equipo empleado en estos
análisis consistía en un difractómetro de la marca
SEIFERT 3000P acoplado a un sistema informático para la
adquisición y tratamiento de los datos. Se tomó registro
de los difractogramas para un ángulo comprendido entre 4°
25 y 80° empleando la radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda =$
0.154005980 nm, eliminando la radiación $\text{K}\beta$ mediante un
filtro de níquel, siendo estimado el error de ventana en
0.1(1+sen θ). El equipo disponía de un monocromador
secundario. La identificación de las fases cristalinas se
30 realizó tomando como referencia la base de datos de
difracción de rayos X del Joint Committee on Powder
Diffraction Standards 1971, gestionada mediante un
programa informático denominado PDFWIN. El difractograma
de rayos X del catalizador puede apreciarse en la figura
35 1, en la que se observan los valores que aparecen en la

-13-

Tabla I:

5

Tabla I
Líneas de difracción

2 θ	Intensidad relativa
24.31	D
28.28	Mf
31.52	F
40.84	D
44.94	D
50.24	M
55.56	F
62.96	F
71.32	F
77.44	F
89.96	Md

10 El catalizador se caracterizó igualmente
texturalmente para determinación del área superficial BET
por adsorción de nitrógeno, presentando una superficie
específica de 50 m²/g; la isoterma de adsorción/desorción
de nitrógeno es característica de un sólido mesoporoso
15 (fig. 2).

EJEMPLO 2

Se pesaron 100 mg de catalizador obtenido análogamente a
lo que se expone en el ejemplo 1 con tamaño de partícula
20 comprendido entre las luces de malla de 0,42 - 0,50 mm.
Se alimentó agua y etanol en relación S/C 6,45 con un
caudal total de 0,1 ml/min sin gas portador a un reactor.

-14-

El reactor empleado en los ensayos catalíticos es un tubo de acero inoxidable 316-L con una longitud de 300 mm, un diámetro interior de 8,48 mm y diámetro externo de 14,30 mm. El catalizador se soporta dentro del lecho catalítico con un tapón de lana de cuarzo. Por la parte superior del reactor se introduce un termopar para medir la temperatura dentro del lecho catalítico. El reactor se encuentra dentro de un horno calefactor de 1000 W de potencia. Este conjunto de reactor y horno se encuentra dentro de una caja calefactada que impide en todo momento la condensación de la alimentación y la salida de reacción. La reacción de reformado de etanol se llevó a cabo a presión atmosférica, una temperatura 700°C y velocidad espacial de 76.430 h⁻¹ (GHSV). Tras 500 horas de operación en esas condiciones, se siguió obteniendo conversión total de etanol con la aparición como únicos productos de H₂, CO, CH₄, y CO₂. La composición en base seca que se obtiene en este ensayo es la que se aprecia en las figuras 3 y 4.

EJEMPLO 3

Se pesaron 1000 mg de catalizador obtenido análogamente a lo que se expone en el ejemplo 1 con tamaño de partícula comprendido entre las luces de malla de 0,42 - 0,50 mm. Se alimentó a un reactor, agua y etanol en relación S/C 4,84 con un caudal total de 0,9 ml/min, sin gas portador. El reactor es el mismo que el del ejemplo 2. La reacción de reformado de etanol se llevó a cabo a presión atmosférica, una temperatura 700°C y velocidad espacial de 66.034 h⁻¹ (GHSV). Tras 100 horas de operación en esas condiciones la conversión de etanol es total y los productos presentes eran H₂, CO, CH₄, y CO₂ como se puede apreciar en las figuras 5 y 6.

-15-

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la obtención de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno a partir de bioetanol y/o etanol que comprende un soporte, un agente promotor, y una fase activa incorporada en el soporte, caracterizado porque el catalizador es un sólido calcinado en el que

el soporte comprende al menos un óxido de elevada movilidad superficial, y es un soporte modificado con el agente promotor,

el agente promotor es al menos un óxido de un metal de tierras raras seleccionado del grupo comprendido por lantánidos, y

la fase activa comprende al menos un óxido de un metal de transición seleccionado de los grupos VIII y IB.

2. Un catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque

el óxido de elevada movilidad superficial es óxido de zirconio;

el agente promotor está seleccionado entre óxidos de lantano, óxidos de cerio y combinaciones de los mismos;

la fase activa está seleccionada del grupo comprendido por níquel, cobalto y combinaciones de los mismos.

3. Un catalizador según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador comprende óxido de cobalto como metal de transición de la fase activa, óxido de zirconio como óxido de elevada movilidad superficial y óxido de lantano como agente promotor, y porque presenta un difractograma de rayos X con líneas de difracción y picos, correspondiente a,

-16-

2 θ	Intensidad relativa
24.31	D
28.28	Mf
31.52	F
40.84	D
44.94	D
50.24	M
55.56	F
62.96	F
71.32	F
77.44	F
89.96	Md

donde

MF es una intensidad relativa muy fuerte correspondiente a un porcentaje de 80-100 respecto del
 5 pico más intenso,

F es una intensidad relativa fuerte correspondiente a un porcentaje de 60-80 respecto del pico más intenso,

M es una intensidad relativa media correspondiente a un porcentaje de 40-60 respecto del pico más intenso,

10 D es una intensidad relativa débil correspondiente a un porcentaje de 20-40 respecto del pico más intenso, y

Md es una intensidad relativa muy débil correspondiente a un porcentaje de 0-20 respecto del pico más intenso.

15

4. Un catalizador según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el óxido de elevada movilidad superficial ha sido calcinado antes de ser modificado con el agente promotor.

20

5. Un catalizador según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque el soporte modificado ha sido

-17-

calcinado antes de que se haya incorporado la fase activa.

5 6. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador se ha calcinado a una temperatura de al menos 600°C.

10 7. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende
1 a 30% en peso del agente promotor;
1 a 15% en peso de la fase activa.

15 8. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende
5 a 11% en peso del agente promotor;
3 a 10% en peso de la fase activa.

20 9. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende
8 a 10 % en peso del agente promotor;
5 a 7 % en peso de la fase activa.

25 10. Un catalizador según la reivindicación 1 una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente promotor es óxido de lantano y la fase activa es cobalto u óxido de cobalto

30 11. Un procedimiento para preparar el catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende

una primera etapa en la que el óxido de elevada movilidad superficial se modifica con el agente promotor para obtener al soporte modificado,

35 una segunda etapa en la que la fase activa se

-18-

incorpora el soporte modificado para obtener un precursor del catalizador,

una tercera etapa en la que el precursor se somete a calcinación a una temperatura de al menos 600°C.

5

12. Un catalizador según la reivindicación 11, caracterizado porque

el óxido de elevada movilidad superficial es óxido de zirconio;

10

el agente promotor está seleccionado entre el grupo comprendido por óxido de lantano, óxido de cerio y combinaciones de los mismos;

la fase activa está seleccionada entre el grupo comprendido por níquel, cobalto y combinaciones de los mismos.

15

13. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el óxido de elevada movilidad superficial está calcinado.

20

14. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el soporte modificado se calcina antes de incorporarse la fase activa.

25

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el soporte modificado se calcina a una temperatura de al menos 700°C.

30

16. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el soporte modificado se calcina a una temperatura entre 750°C y 900°C.

35

17. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la calcinación en la tercera etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 600°C y

-19-

900°C.

18. Un procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado porque la fase activa se incorpora en el
5 soporte modificado mediante impregnación.

19. Un procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado porque la fase activa se incorpora en el
soporte modificado mediante adsorción en disolución.

10

20. Un procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado porque la fase activa se incorpora en el
soporte modificado mediante sol-gel.

15 21. Un procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado porque la fase activa se incorpora en el
soporte modificado mediante microemulsión.

22. Un procedimiento según la reivindicación 11,
20 caracterizado porque la fase activa se incorpora en el
soporte modificado mediante coprecipitación.

23. Un procedimiento según la reivindicación 18 a 22,
caracterizado porque después de la incorporación de la
25 fase activa, se realiza una etapa de secado.

24. Uso del catalizador según una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el
catalizador se usa en un método para obtener hidrógeno o
30 de un gas rico en hidrógeno a partir de bioetanol y/o
etanol.

25. Uso del catalizador según la reivindicación 24,
caracterizado porque el catalizador se usa en un método
35 para obtener hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno

-20-

adecuado para su empleo en pilas de combustible.

26. Uso del catalizador según la reivindicación 24 o 25, caracterizado porque el método es un proceso catalítico de reformado de un portador de hidrógeno seleccionado entre el grupo comprendido por etanol, bioetanol y mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar el portador de hidrógeno con agua en presencia del catalizador, a una temperatura entre 600°C y 900°C para obtener una mezcla de gases que contiene hidrógeno.

27. Uso según la reivindicación 26, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una presión entre 0 y 5 bar.

28. Uso según la reivindicación 26, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una presión entre 0 y 3 bar.

29. Uso según la reivindicación 26, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a presión atmosférica.

30. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar en una relación, portador de hidrógeno / agua entre 1:1,25 y 1:5 v/v.

31. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar en una relación portador de hidrógeno / agua entre 1:1,5 y 1:4 v/v.

32. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, caracterizado porque el agua y el portador de

-21-

hidrógeno se hacen reaccionar en una relación portador de hidrógeno / agua de $1/3 \text{ v/v} \pm 10\%$ o $1/2 \text{ v/v} + 10\%$.

33. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una temperatura entre 650°C y 750°C .

34. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32, caracterizado porque el agua y el portador de hidrógeno se hacen reaccionar a una temperatura de $700^{\circ}\text{C} + 5\%$.

35. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32, caracterizado porque el agua que se hace reaccionar con el portador de hidrógeno está en forma de vapor de agua.

36. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32, caracterizado porque la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se alimenta a una pila de combustible de media o alta temperatura.

37. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32, caracterizado porque la mezcla de gases que comprende el hidrógeno, resultante de la reacción del portador de hidrógeno con el agua, se somete a una etapa de purificación para convertir al menos parte de monóxido de carbono eventualmente presente en la mezcla de gases, en dióxido de carbono para obtener una mezcla de gases purificada, y porque dicha mezcla purificada de gases se alimenta a una pila de combustible.

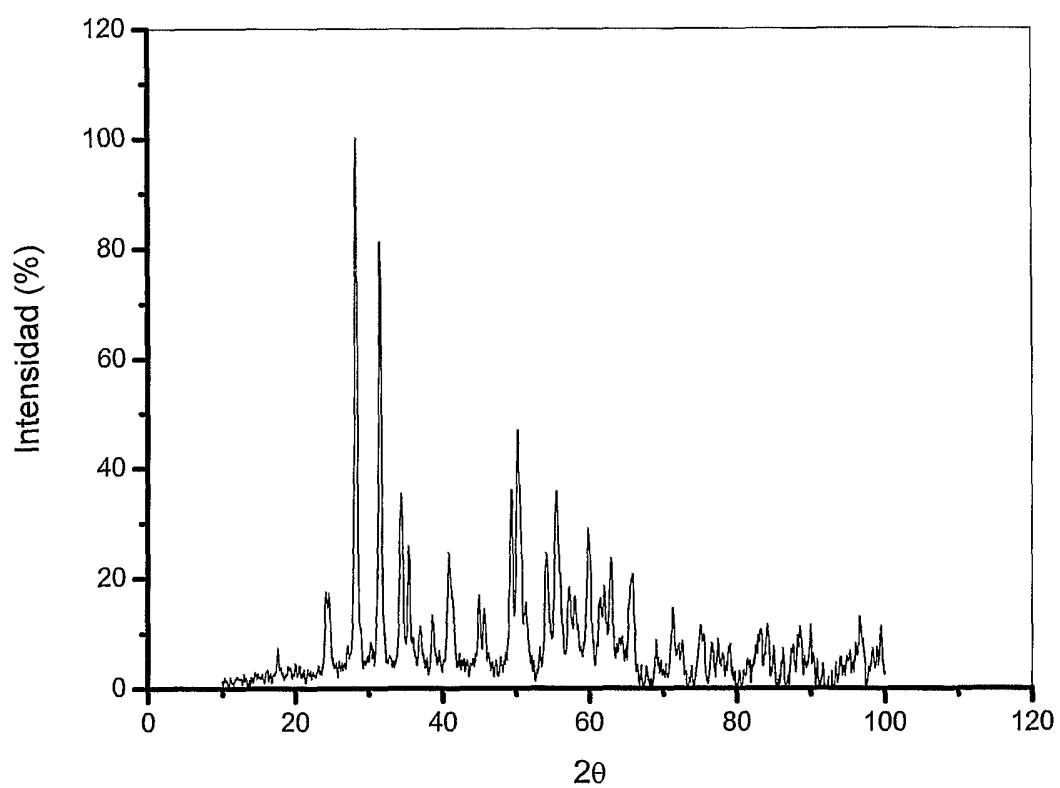
38. Uso según la reivindicación 37, caracterizado porque

-22-

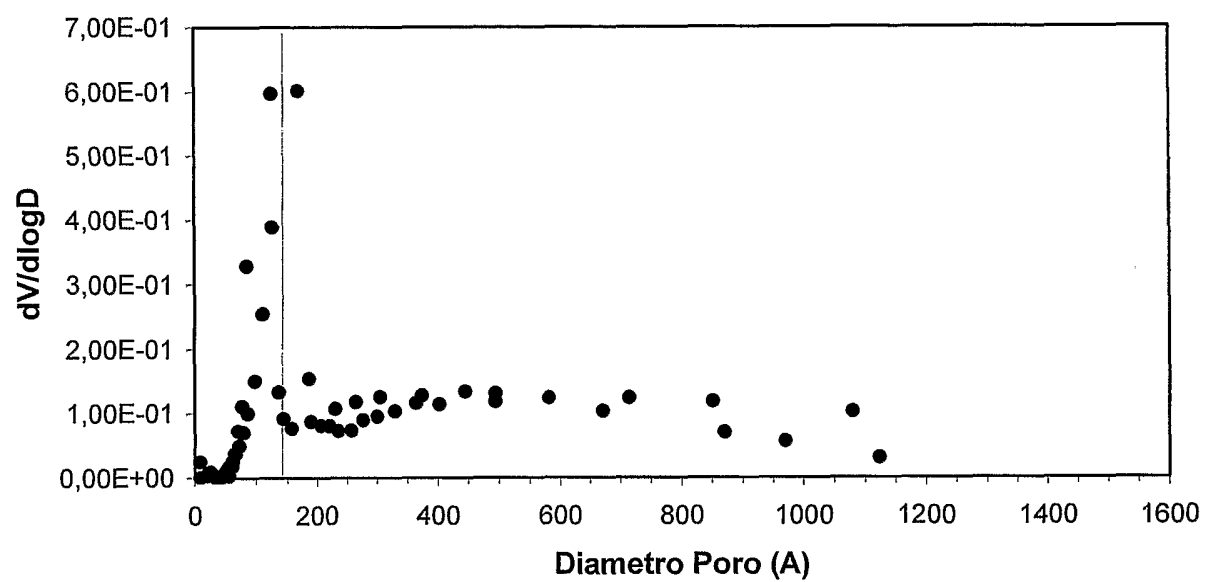
la pila de combustible es una pila de combustible de temperatura intermedia.

39. Uso según la reivindicación 37, caracterizado porque
5 la pila de combustible es una pila de combustible de baja temperatura.

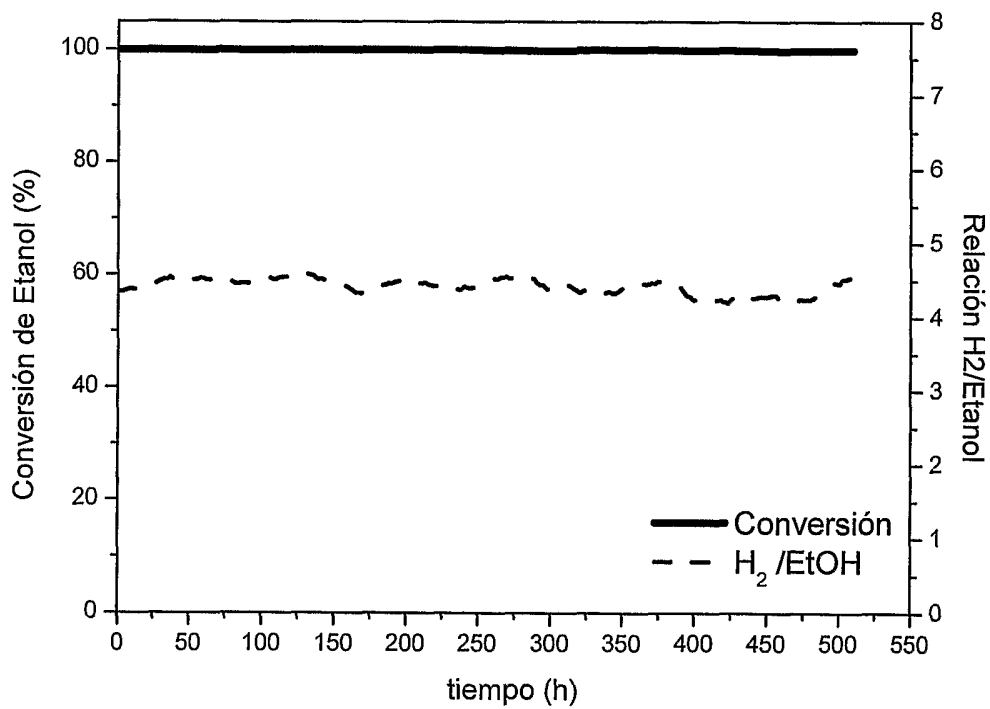
1/6

*Fig. 1*

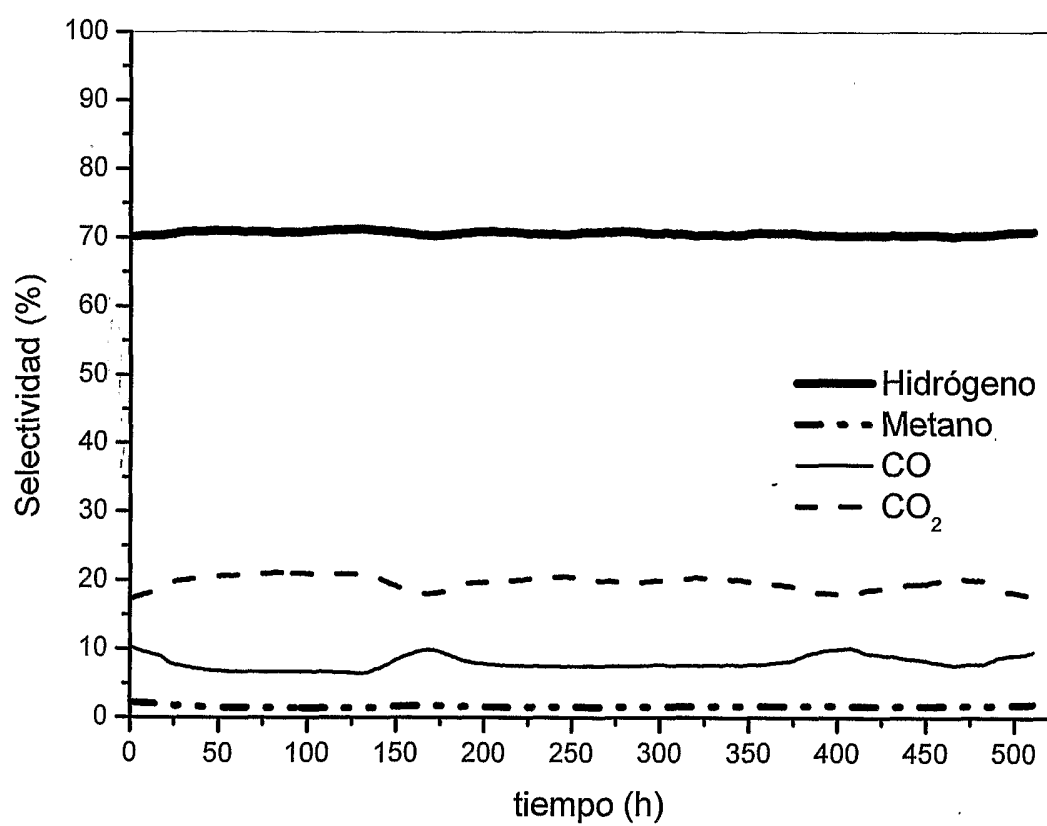
2/6

*Fig. 2*

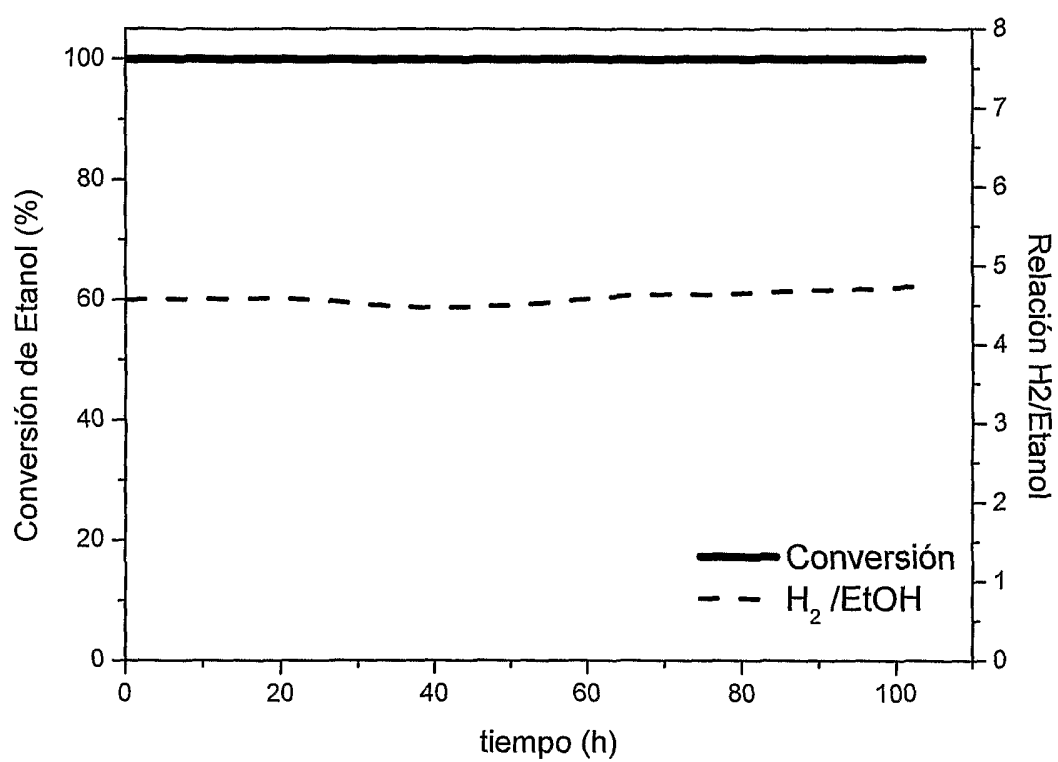
3/6

*Fig. 3*

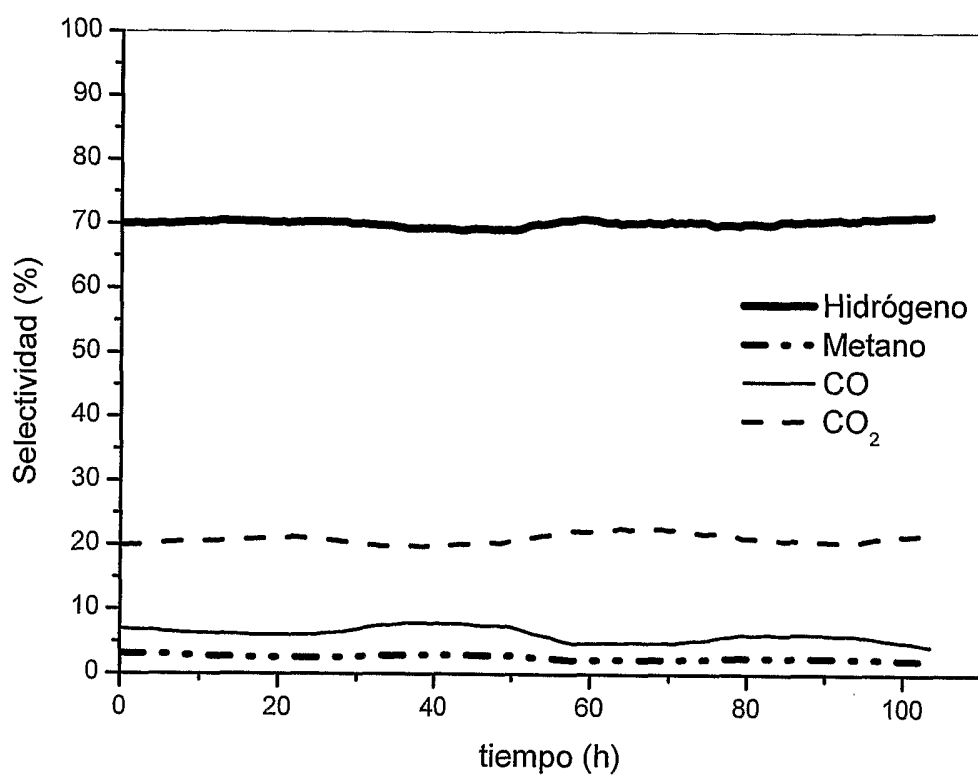
4 / 6

*Fig. 4*

5/6

*Fig. 5*

6/6

*Fig. 6*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/000696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See additional sheet

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)

B01J, C01B

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)

CIBEPAT,EPODOC, WPI, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5989457 A (SESHAN ET AL.) 23.11.1999, the whole document.	1,2,4-9, 11-23
X	FATSIKOSTAS, A.N. ET AL "Production of hydrogen for niel cells by reformation of biomass-derived ethanol" Catalysis Today. 2002. Vol.75 Pages 145-155, the whole document.	1,4-9, 11-36
X	ROH, H-S. ET AL. "Carbón dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO2, Ni-ZrO2 and Ni-Ce-ZrO2 catalysts" Catalysis Today. 01.09.2004 Vol. 93-95. Pages 39-44, the whole document.	1,2,7,11,12 17,22,23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2006 (28.04.2006)

Date of mailing of the international search report

08 May 2006 (08.05.2006)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/000696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	VARGAS, J.C. ET AL. "Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol" Catalysis Today. 30.10.2005 Vol.107- 108. Pages 417-425, the whole document	1,2,20,24, 25
A	LLORCA, J. ET AL. "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming" Journal of Catalysis. 2002. Vol.209. Pages 306-317	1-39

Information on patent family members

PCT/ ES 2005/000696

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/000696

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/000696

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

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)

B01J, C01B

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)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 5989457 A (SESHAN ET AL.) 23.11.1999, todo el documento.	1,2,4-9, 11-23
X	FATSIKOSTAS, A.N. ET AL "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol" Catalysis Today. 2002. Vol.75 Páginas 145-155, todo el documento.	1,4-9, 11-36
X	ROH, H-S. ET AL. "Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO ₂ , Ni-ZrO ₂ and Ni-Ce-ZrO ₂ catalysts" Catalysis Today. 01.09.2004 Vol. 93-95. Páginas 39-44, todo el documento.	1,2,7,11,12 17,22,23

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"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.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

28 Abril 2006 (28.04.2006)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

08 MAYO 2006 (08-05-2006)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono + 34 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 2005/000696

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	VARGAS, J.C. ET AL. "Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol" Catalysis Today. 30.10.2005 Vol.107-108. Páginas 417-425, todo el documento	1,2,20,24, 25
A	LLORCA, J. ET AL. "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming" Journal of Catalysis. 2002. Vol.209. Páginas306-317	1-39

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2005/000696

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US989457A	23.11.1999	NINGUNO	

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)