

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 434**

21 Número de solicitud: 201730807

51 Int. Cl.:

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.06.2017

30 Prioridad:

29.12.2016 ES P201631709

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.06.2018

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (85.7%)
C/ SERRANO 117
28006 MADRID ES y
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET) (14.2%)**

72 Inventor/es:

**ALVAREZ GALVAN, Maria Consuelo;
DAPENA OSPINA, Martin;
ALONSO ALONSO, Jose Antonio;
TRONCOSO AGUILERA, Loreto;
CASCOS JIMENEZ, Vanessa;
CAMPOS MARTIN, Jose Miguel;
GARCIA FIERRO, Jose Luis y
FALCÓN RICHENI, Horacio**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CATALIZADORES DE FÓRMULA $M_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$ PARA SU USO EN LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA Y OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO A GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE MÉTODO DE COMBUSTIÓN EN DISOLUCIÓN**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de catalizadores de fórmula $M_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$ para su uso en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y oxidación parcial de metano a gas de síntesis mediante método de combustión en disolución.

La invención se refiere al procedimiento de obtención de unos catalizadores por el método de combustión en disolución, a los catalizadores obtenidos por dicho procedimiento y a su uso particular en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y en la oxidación parcial del metano en gas de síntesis. Por tanto, entendemos que la presente invención se sitúa en el área de la industria verde dirigida a la reducción de CO₂ del planeta.

ES 2 674 434 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CATALIZADORES DE FÓRMULA $M_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ PARA SU USO EN LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA Y OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO A GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE MÉTODO DE COMBUSTIÓN EN DISOLUCIÓN

5

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere al procedimiento de obtención de unos catalizadores por el método de combustión en disolución, a los catalizadores obtenidos por dicho procedimiento y a su uso particular en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y en la oxidación parcial del metano en gas de síntesis.

10

Por tanto, entendemos que la presente invención se sitúa en el área de la industria verde dirigida a la reducción de CO₂ del planeta.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

El dióxido de carbono constituye la fuente principal de gases de efecto invernadero. Para reducir sus emisiones, se hace ineludible la sustitución progresiva del uso de los combustibles de origen fósil por fuentes de energía renovable. El uso actual del CO₂ se limita a unos pocos procesos: la síntesis de urea, de ácido salicílico y de policarbonatos, pero éste sólo corresponde a un pequeño porcentaje del CO₂ potencial, útil para ser transformado en productos químicos y combustibles. En la actualidad, se están realizando numerosos esfuerzos para considerarlo como un recurso en vez de como un residuo, invirtiendo en el desarrollo de nuevas tecnologías que impulsen su reciclado.

20

25

Uno de los procesos más prometedores para su valorización es la producción de hidrocarburos líquidos y oxigenados, que presentan una excelente densidad de energía volumétrica, a partir de CO₂ (provenientes de centrales térmicas o de la combustión, pirólisis o gasificación de residuos de biomasa, tales como agrícolas, forestales, ganaderos, urbanos, etc) y de H₂ renovable (que se podría generar por electrolisis, ciclos termoquímicos, gasificación de biomasa, reformado de alcoholes y polioles, etc). La reducción de CO₂ con H₂ es una aplicación que da solución a

30

dos problemas: el reciclado del carbón y el almacenamiento de H₂. Este es un proceso en dos etapas, en el que la primera e imprescindible es la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (Reverse Water-Gas shift, rWGS, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), que permite activar la estable molécula de dióxido de carbono y transformarla en un compuesto más reactivo, monóxido de carbono. La segunda etapa consistiría en la hidrogenación catalítica de mezclas CO₂/CO, para producir hidrocarburos, a través de la reacción Fischer-Tropsch, o metanol, por hidrogenación de CO. El metanol constituye un compuesto básico para la producción una gran variedad de productos químicos, como el dimetil éter, sustitutivo del combustible diésel y de gases licuados del petróleo (LPG) [M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Chem. Rev. (2014) 114, 1709-1742] [M. D. Porosoff, B. Yan, J.G. Chen, Energy Environ. Sci. (2016) 9, 62-73].

La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua es ligeramente endotérmica ($\Delta H^0 = 41,2 \text{ kJ/mol}$) y en equilibrio. Esto hace que se vea favorecida por el uso de temperaturas de reacción elevadas, y próximas a 700-800°C. A temperaturas inferiores a 600°C, la termodinámica favorecería la reacción de metanación ($\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Para conseguir conversiones elevadas y una cinética favorable, se hace imperativo el uso de un catalizador que sea activo y estable a estas altas temperaturas.

La reacción de rWGS se ha investigado con éxito, utilizando, entre otras fases activas, metales nobles [S.S. Kim, H.H. Lee, S.C. Hong, Appl. Catal., A (2012) 423-424, 100.] [S. S. Kim, K. H. Park, S. C. Hong, Fuel Process. Technol. (2013) 108, 47], así como níquel [B. Lu, K. Kawamoto, RSC Adv. (2012) 2, 6800. [L. Wang, S. Zhang, Y. Liu, J. Rare Earths (2008) 26, 66.] y cobalto [L. Wang, H. Liu, Y. Chen, R. Zhang, S. Yang, Chem. Lett. (2013) 42, 682-683].

El soporte juega un papel fundamental en la reacción, ya que la existencia de vacantes de oxígeno promueve la adsorción de dióxido de carbono. Así, un requerimiento del soporte es que sea reducible y que presente capacidad de almacenamiento de oxígeno. Uno de los óxidos reducibles utilizados con éxito en esta reacción como constituyente del soporte es CeO₂ [12,14,17], A. Goguet, F.C.

Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, J. Phys. Chem. B. 108 (20240-20246) [L. Wang, H. Liu, Y. Chen, R. Zhang, S. Yang, Chem. Lett. (2013) 42, 682-683].

5 Por otro lado, el mecanismo de reacción más aceptado, se basa en la adsorción del CO₂ sobre una vacante de oxígeno del soporte, dando lugar a un carbonato con un oxígeno de la red del soporte, para después desorberse como monóxido de carbono y dejar la vacante de oxígeno ocupada. El hidrógeno se adsorbe disociativamente sobre el platino y se difunde hasta un oxígeno del soporte, donde se recombina formando vapor de agua y creando una vacante de oxígeno [W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev., 2011, Vol. 40, págs 3703 - 10 3727]. Teniendo en cuenta que el mecanismo de reacción más plausible es bifuncional según el cual tanto el metal de transición como el óxido que constituye el soporte tienen una acción cooperativa, es necesario aumentar la interacción metal-soporte, con una maximización del área de contacto entre estos. Por ello, el método de preparación juega un papel importante en la síntesis de catalizadores 15 activos y estables. Así, el método de coprecipitación, frente al de impregnación o precipitación-depósito, da lugar a un mejor comportamiento catalítico, atribuido a un mayor contacto entre la fase activa y las vacantes de oxígeno existentes en el soporte [L. Wang, H. Liu, Y. Liu, Y. Chen, S. Yang, J. Rare Earths 31 (2013) 559].

20

Así, la patente CN103183346, presenta una invención relativa a un método para sintetizar un catalizador, basado en níquel y cerio, para la reacción inversa de water gas shift, en la que se realiza la activación del catalizador con CO₂ puro, con elevada actividad y estabilidad, así como bajo coste.

25

En la bibliografía existen otros compuestos también basados en un metal o un óxido de metal depositado sobre ceria dopada con Gd para otros usos que no son catalizadores, como son un compuesto de fórmula NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} que se utiliza como ánodo en células de combustible de estado sólido y que se obtiene por 30 homogenización del óxido dopado de ceria con Gd y NiO en molino de bolas [“Electrochemical characterization of Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2d} for SOFC anodes” Bettina Rfscha, Hengyong Tua, Andreas O. Stfrmera, Axel C. Müller and Ulrich Stimming, Solid State Ionics 175 (2004) 113–117]

La patente CN103418392 (A) revela la invención de un catalizador para reverse water gas shift y preparación, por el método sol-gel, utilizando ácido cítrico. El catalizador está constituido por cobalto como fase activa y CeO₂ como soporte, así como potasio como agente auxiliar. Indican que el catalizador preparado presenta una elevada actividad, buenas selectividad y estabilidad para la reacción de rWGS.

Sin embargo, estos catalizadores son de tipo másico, sin porosidad interna. Esto constituye una desventaja ya que en este tipo de sistemas, la dispersión de las fases activas es baja y sería necesario utilizar una elevada cantidad de catalizador. Por ello, la síntesis de óxidos mesoestructurados es un reto, no sólo en el campo de la catálisis, sino también en el de pilas de combustible y sensores. Con el fin de aumentar la dispersión de la fase activa, el método de síntesis de catalizadores basado en la combustión se plantea como una vía muy interesante, ya que formaría un material con elevada porosidad, de modo que la cantidad de catalizador requerida sería significativamente inferior, así con una elevada resistencia térmica, requerimiento indispensable, dadas las elevadas temperaturas necesarias para llevar a cabo la reacción.

Esta síntesis por combustión es una reacción redox exotérmica, en la que se producen reacciones de oxidación y reducción simultáneamente, entre un oxidante y un combustible. Sólo cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en una proporción fija, se puede iniciar la combustión. En varios casos, el calor necesario para iniciar la reacción es generado internamente. En otros casos, debe ser aportado por una fuente externa. El método de combustión en disolución (SCS, solution combustion synthesis), desarrollada por Patil y colaboradores [Patil, K.C., Mimani, T.: Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites. Mater. Phys. Mech. 4, 134–137 (2001)], se basa en una reacción de combustión autosostenida (el calor liberado es mayor al requerido para la reacción y las reacciones se producen a altas temperaturas) entre un combustible y un oxidante. Típicamente el oxidante consiste en un precursor metálico de tipo nitrato, y el combustible en glicina, urea, ácido cítrico etc. En este tipo de síntesis de combustión en disolución, los reactivos se disuelven en agua, para alcanzar una homogeneización molecular en el medio de reacción. La disolución de los reactivos es precalentada con una fuente de calor externa a

temperaturas moderadas (~150-350°C), causando la evaporación del agua; cuando se alcanza una temperatura crítica, la disolución se autoenciende y la temperatura se incrementa de manera muy rápida (hasta 104 °C/segundo) hasta valores superiores a los 1000°C. Simultáneamente, la reacción convierte la mezcla de
5 precursores en materiales con la composición deseada y con gran porosidad, pequeño tamaño de partícula y con elevado grado de cristalinidad.

La disminución de las reservas de petróleo ha aumentado el interés por la utilización de gas natural como recurso energético (a través de la llamada
10 "Economía del hidrógeno") y como fuente de productos químicos. La obtención de gas de síntesis (CO e hidrógeno) por oxidación parcial catalítica de metano (CPOM), reacción ligeramente exotérmica, ofrece un incentivo económico frente a la vía industrial actual: el reformado con vapor de agua, proceso muy endotérmico. Además, la CPOM produce una relación H₂/CO de 2, que es idónea para ser
15 utilizada directamente en la producción de hidrocarburos, por la síntesis Fischer-Tropsch, y en la síntesis de metanol, materia prima fundamental en la industria química (A.P.E. York, T. Xiao, and M.L.H. Green. Topics in Catalysis Vol. 22, (2003) 345-358).

20 Los catalizadores basados en níquel metálico soportado son activos para la CPOM, sin embargo sufren una mayor desactivación por formación de coque y sinterización. Si comparamos su actividad con la de catalizadores con un metal noble (Pt, Pd, Ir, Ru o Rh) como fase activa se observa que estos últimos muestran una mayor actividad y estabilidad, sin embargo, este tipo de catalizadores son muy
25 caros en comparación con los basados en níquel, limitando por tanto su uso en procesos industriales (C. Berger-Karin et al. J. Catal. 280 (2011), 116).

Para que este proceso pueda ser implantado a nivel industrial es necesario desarrollar catalizadores económicos, activos y estables, de modo que disminuyan
30 los fenómenos de desactivación. Estudios previos indican que una elevada dispersión de la fase activa es clave para obtener un buen comportamiento catalítico ya que la formación de coque se ve promovida por partículas metálicas grandes (J. Barbero et al., Catal. Lett. 87 (2003), 211) Por otro lado, la utilización de promotores basados en óxidos con elevada movilidad iónica, como CeO₂, o

diversos lantánidos, aumentaría la reactividad y la estabilidad. (M. D. Salazar-Villapando et al. Int. J Hydrogen Energy, 34 (2009), 9723).

5 La movilidad del oxígeno en estos catalizadores parece crucial para aumentar su reactividad en este proceso (B.C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, Applied Catalysis A: General 346 (2008) 1–27).

10 Por otro lado, otro reto en la actualidad es disminuir la formación de puntos calientes (hot spots), que son el resultado de la combinación de una elevada velocidad espacial y de una reacción exotérmica, que dificultaría el control del proceso a escala industrial (Y. H. Hu and E. Ruckenstein / Adv. Catal. 48 (2004) 297–345).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un óxido de cerio sustituido con un lantánido L (de La a Lu), ytrio y/o escandio, en las posiciones del Ce. La introducción de L^{3+} reemplazando parcialmente a Ce^{4+} induce la generación de vacantes de oxígeno en la red cristalina, que son esenciales para la fijación de diversas moléculas de gas, como se ha descrito anteriormente. Además, esta invención también involucra el depósito de nanopartículas de un metal precioso o semiprecioso seleccionado de entre los grupos 8, 9, 10 y 11 de la tabla periódica de los elementos en forma metálica sobre la superficie del óxido de cerio, preferiblemente el metal se selecciona de entre níquel, cobre y platino, que representan centros activos. Estos materiales tipo cermet pueden ser utilizados como catalizadores en diversas reacciones.

25

Este procedimiento de obtención o síntesis por combustión en disolución, da lugar a catalizadores que no requieren de una etapa previa de activación de la fase activa, ya que se obtiene, directamente, el metal en estado metálico.

30

Además, los catalizadores presentan una elevada actividad por masa de catalizador para las reacciones de reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y oxidación parcial de metano a gas de síntesis.

Por otro lado, el método de síntesis da lugar a materiales con elevada macroporosidad y nanoparticulados, lo que aumenta la dispersión de la fase activa. Por último, el procedimiento de obtención de la presente invención reduce la formación de puntos calientes, lo que incidiría de manera importante en mejora de la estabilidad y en el control de la temperatura a nivel industrial.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula:



donde M es un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu,

donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$, preferiblemente $y = 0,02 - 0,6$,

y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc,

caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) disolver en la mínima cantidad de agua, cantidades estequiométricas de

- Nitrato de Ce,
- sal soluble en agua de un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu,
- Nitrato de L, Y o Sc

y añadir a la disolución de la etapa (a) un relación molar de entre 0,7 y 1,0 de combustible con respecto a los nitratos totales,

b) agitar a temperatura ambiente hasta disolución completa de la disolución obtenida en (a), y

c) calentar la disolución obtenida en (b) a una temperatura de entre 200 °C y 600 °C.

La presencia de nitratos en la solución acuosa de la etapa (a) es esencial para que funcione el método de combustión, por lo que, en el presente procedimiento de la invención se utilizan nitratos acuosos de Ce y de L, Y o Sc.

Ejemplo de sales solubles en agua de un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu son nitratos, cloruros, sulfatos y compuestos de coordinación.

Como precursores del platino se pueden utilizar nitratos, así como sales solubles de complejos inorgánicos (compuestos de coordinación) como dihidroxi tetraamin platino (II) $((\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ y nitrato de tetraamin platino (II) $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$.

5

Por tanto, preferiblemente en el procedimiento de la invención se utiliza como sal de Ni soluble en agua el nitrato de níquel (II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

10

Preferiblemente en el procedimiento de la invención se utiliza como sal de Cu soluble en agua el nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Preferiblemente, en el procedimiento de la invención se utiliza como sal de Pt soluble en agua una sal seleccionada de entre dihidroxi tetraamin platino (II) $((\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ y nitrato de tetraamin platino (II) $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$.

15

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, el compuesto de fórmula $\text{M}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ que se obtiene presenta un valor de x distinto de 0 y, por tanto, siempre existirán posiciones del Ce sustituidas por un lantánido Y o Sc.

20

Ese elemento lantánido L se selecciona preferiblemente de entre los siguientes elementos: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Más preferiblemente el lantánido se selecciona de entre Gd y La.

25

Cuando en una realización preferida el lantánido L es Gd, preferiblemente x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2

Cuando en otra realización preferente el lantánido L es Gd, preferiblemente, y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15, preferiblemente de entre 0,03 y 0,15.

30

Cuando en una realización preferida el lantánido L es La, preferiblemente x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2

Cuando en otra realización preferente el lantánido L es La, preferiblemente, y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15, preferiblemente de entre 0,03 y 0,15.

5 Cuando en una realización preferida el lantánido L es Sm, preferiblemente x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2

Cuando en otra realización preferente el lantánido L es Sm, preferiblemente, y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.

10 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención el combustible utilizado en la etapa (a) se selecciona de entre glicina, ácido cítrico, urea; y una combinación de los anteriores. Más preferiblemente se utiliza glicina como combustible en la etapa (a) del procedimiento de la invención.

15 En la presente invención se utiliza el término "combustible" para realizar la síntesis por combustión en disolución, de manera que, al evaporar el agua presente en la disolución, se produce la ignición del combustible, alcanzando más de 1000 °C en el medio de reacción a pesar de aplicar únicamente 300 °C a la reacción. Este método provoca la generación de productos de gran pureza y con una elevada
20 macroporosidad.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de entre 200 °C y 500 °C.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto caracterizado por la fórmula $M_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$ caracterizado por que

- M es un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu,
- $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$, preferiblemente $y = 0,02 - 0,6$, y
- 30 • L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.

En otra realización preferida del compuesto de la presente invención el compuesto está caracterizado por que

- M es Ni y

- su fórmula es $Ni_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$
 - donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,005 - 0,6$, preferiblemente $y = 0,02 - 0,6$,
 - y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.

5 En otra realización preferida del compuesto de la presente invención el compuesto está caracterizado por que

- M es Cu y
- su fórmula es $Cu_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$
 - donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,005 - 0,6$, preferiblemente $y = 0,02 - 0,6$,
 - y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.

10

En otra realización preferida del compuesto de la presente invención el compuesto está caracterizado por que

- M es Pt y
- se obtiene un compuesto de fórmula $Pt_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$

15

- donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$, preferiblemente $y = 0,02 - 0,6$,
- y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.

20

Por otro lado, el compuesto de la presente invención está preferiblemente caracterizado por que presenta un porcentaje de porosidad de entre 70 % y 95 % y un diámetro medio de poro de entre 0,5 μm y 5 μm . Esta porosidad es un factor clave en el comportamiento catalítico porque da lugar a un área superficial activa muy elevada por unidad de masa de catalizador, lo que produce un aumento de la actividad catalítica.

25

Una realización preferida del compuesto se refiere a un compuesto de fórmula $M_y(Ce_{1-x}L_xO_{2-x/2})_{1-y}$, donde x es distinto de 0, es decir, en un compuesto siempre existirán posiciones del Ce sustituidas por un lantánido o por Y o por Sc.

30

En una realización preferida del compuesto el lantánido L se selecciona de entre La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

Preferiblemente, el elemento lantánido es Gd; más preferiblemente

- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; e

- y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15, aún más preferiblemente y tiene un valor de entre 0,03 y 0,15.

En otra realización preferida del compuesto el lantánido es La; más preferiblemente

- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; o
- 5
- y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15, aún más preferiblemente y tiene un valor de entre 0,03 y 0,15.

Preferiblemente, el elemento lantánido es Sm; más preferiblemente

- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2 o
- 10
- y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.

Preferiblemente el compuesto de la presente invención se ha obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente.

15 Cuando el compuesto tiene la fórmula $\text{Ni}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ donde M es Ni, $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,005 - 0,6$, preferiblemente $y = 0,02 - 0,6$, y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc, entonces en la etapa (a) del procedimiento de la presente invención se utiliza nitrato de níquel.

20 Cuando el compuesto tiene la fórmula $\text{Cu}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ donde M es Cu, $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,005 - 0,6$ y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc, entonces en la etapa (a) del procedimiento de la presente invención se utiliza nitrato de cobre.

25 Cuando el compuesto tiene la fórmula $\text{Pt}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ donde M es Pt, $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$ y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc, entonces en la etapa (a) del procedimiento de la presente invención se utiliza dihidroxi tetra-amin-Platino(II).

30 En un tercer aspecto de la invención, ésta se refiere al uso del compuesto descrito anteriormente, como catalizador.

Un uso preferido del compuesto se refiere a su uso como catalizador en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

En la presente invención se entiende por "reacción inversa de desplazamiento de gas de agua" como aquella reacción en la que se utiliza el CO_2 como reactivo junto a H_2 que en presencia de un catalizador produce CO y agua.

5

Preferiblemente en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua se utiliza un compuesto de fórmula $\text{M}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ como el descrito anteriormente caracterizado porque x es distinto de cero y el lantánido es Gd o La.

10

Preferiblemente el compuesto de fórmula $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ se utiliza como catalizador en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua .

Preferiblemente, el compuesto de fórmula $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ se utiliza como catalizador en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

15

Preferiblemente, el compuesto de fórmula $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ se utiliza como catalizador en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

20

Otro uso preferido del compuesto de la presente invención descrito anteriormente se refiere a su uso como catalizador en la reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis.

25

En la presente invención se entiende por "reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis" como aquella reacción que utiliza CH_4 como reactivo que junto a O_2 , en una cierta proporción ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, molar), en presencia de un catalizador produce gas de síntesis.

30

Preferiblemente en la reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis se utiliza un compuesto de fórmula $\text{M}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ como el descrito anteriormente caracterizado por que x es distinto de cero y el lantánido es Gd o Sm.

Preferiblemente se utiliza el compuesto de fórmula $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ como catalizador de la reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis.

Las ventajas del uso como catalizador de los compuestos de la presente invención son las mostradas a continuación, y comprobadas en los datos experimentales descritos en los ejemplos:

- 5
- Una elevada actividad por masa de catalizador en las reacciones de reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis,
 - la conversión del CO_2 es de entre un 50 % y 60 %, encontrándose los valores más altos próximos al equilibrio termodinámico de la reacción
- 10
- inversa de desplazamiento de gas de agua para las condiciones de reacción especificadas;
 - la conversión del CH_4 y rendimiento a hidrógeno obtenidas, se encuentran, con ciertos catalizadores, en valores próximos al equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación parcial de metano a gas de
- 15
- síntesis para las condiciones de reacción especificadas;
 - fáciles de preparar,
 - no necesitan etapa de activación en atmósfera reductora,
 - materiales nanoestructurados,
 - elevada macroporosidad,
- 20
- estables en las severas condiciones en las que se lleva a cabo en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua
 - la actividad se mantiene inalterada tras ciclos de trabajo de 100 h en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus 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

30 ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Micrografía SEM del catalizador $\text{Ni}_{0,04}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,96}$ tras la síntesis por el método de combustión en disolución

Fig. 2. Representa el porcentaje de conversión del CO_2 a lo largo del tiempo de reacción (reacción rWGS) para el catalizador $\text{Ni}_{0,04}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,96}$.

Fig. 3. Distribución de tamaño de poros de los compuestos de fórmula $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$, $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$, $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ y $\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$.

10

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la mejora en las condiciones de síntesis y actividad catalítica.

15

Ejemplo 1

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,051 gramos de glicina, 2,606 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,229 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A continuación se añade 25 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos hasta que se produce la síntesis por combustión a partir de la disolución, formándose un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$.

20

25

30

Ejemplo 2

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,044 gramos de glicina, 0,039 gramos de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,553 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,224 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A

continuación se añade 25 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un material de tipo cermet, con una morfología microesponjosa, y constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $(\text{Ni})_{0,02}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,98}$.

10

Ejemplo 3

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,037 gramos de glicina, 0,078 gramos de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,501 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,220 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A continuación se añade 25 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un material de tipo cermet, con una morfología microesponjosa, y constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $(\text{Ni})_{0,04}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,96}$. Su micrografía SEM (obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido, *Scanning Electron Microscopy*) se muestra, a modo de ejemplo en la figura 1.

15

20

25

Ejemplo 4

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,016 gramos de glicina, 0,194 gramos de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,345 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,206 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A continuación se añade 25 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una

30

placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un material de tipo cermet, constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $(\text{Ni})_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$.

Ejemplo 5

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,016 gramos de glicina, 0,194 gramos de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,345 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,260 gramos de nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A continuación se añade 25 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un material de tipo cermet, con una morfología microesponjosa, y constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y lantano. Este material se denomina $(\text{Ni})_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$.

Ejemplo 6

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,0473 gramos de glicina, 0,0194 gramos de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,5793 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,2979 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A continuación se añade 25 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un

material de tipo cermet, con una morfología microesponjosa, y constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $(\text{Ni})_{0,01}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,99}$.

5 Ejemplo 7

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,5620 gramos de glicina, 0,0189 gramos de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 3,869 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,4470 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A
10 continuación se añade 37 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos
15 hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un material de tipo cermet, con una morfología microesponjosa, y constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $(\text{Cu})_{0,01}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,99}$.

20 Ejemplo 8

Se mezcla, en un vaso de precipitado, 1,5620 gramos de glicina, 0,0297 gramos de dihidroxi tetraamin platino (II) ($(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 3,8690 gramos de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,4470 gramos de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A
25 continuación se añade 37 mL de agua destilada, para disolver los compuestos anteriores. Se coloca el vaso con la mezcla de los reactivos anteriores sobre una placa calefactora con otro vaso de precipitado de mayor tamaño invertido cubriendo el anterior y papel de aluminio en su base. A continuación se aumenta la temperatura de la placa hasta 300 grados centígrados y se espera unos minutos
30 hasta que se produce la síntesis por combustión en disolución, formándose un material de tipo cermet, con una morfología microesponjosa, y constituido por nanopartículas de níquel metálico soportado sobre un óxido mixto de cerio y gadolinio. Este material se denomina $(\text{Cu})_{0,01}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,99}$.

Ejemplo 9

Los materiales preparados según la metodología descrita en los ejemplos 1 a 5 se han ensayado como catalizadores en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. Estos catalizadores se han elegido para encontrar los límites de uso respecto a las distintas composiciones. El proceso se ha llevado a cabo bajo las siguientes condiciones de reacción: 300000 mLN/h·g, 700°C, H₂/CO₂ = 2, 10% volumen de N₂. Se aumenta la temperatura de reacción desde temperatura ambiente hasta la de reacción en la misma mezcla de gases de reacción.

10

Según los resultados obtenidos (tabla 1), la conversión de CO₂ y estabilidad catalítica, varía en función de la proporción de níquel. El catalizador sin níquel es el que, tras requerir de un periodo de inducción de unas 3 horas, ve aumentada su actividad hacia una conversión estable próxima al 26%. Los otros catalizadores presentan, al comienzo de la reacción, una conversión similar entre el 55 y el 59%, pero experimentan un comportamiento diferente a lo largo de la reacción. Así, aquel con menor proporción de níquel (Ni)_{0,02}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,98} se desactiva ligeramente, alcanzando, tras 6 horas de reacción, una conversión en torno al 53%, respectivamente. Los otros catalizadores dan lugar a conversiones bastante estables a lo largo de las 6 horas de reacción. Según los resultados obtenidos, se observa una ligera mayor conversión para una proporción molar entre el níquel y el óxido mixto igual a 4:96. Este catalizador experimenta un ligero aumento de la conversión tras 6 horas de reacción, y la conversión obtenida se encuentra, para este tiempo de reacción, prácticamente en el equilibrio termodinámico (que se sitúa en el 59,3% para estas condiciones de reacción). Con respecto a la selectividad a CO (tabla 2), se observa que se encuentra en valores superiores al 96% para todos los catalizadores analizados, siendo CH₄ el compuesto minoritario que se forma y que ajusta el balance de carbono.

30

El catalizador constituido por níquel metálico soportado sobre ceria dopada con lantano ((Ni)_{0,1}(Ce_{0,9}La_{0,1}O_{1,95})_{0,9}) muestra elevada actividad y estabilidad, si se compara con su análogo dopado con gadolinio ((Ni)_{0,1}(Ce_{0,9}La_{0,1}O_{1,95})_{0,9}).

Tabla 1. Muestra el porcentaje de conversión del CO₂ a lo largo del tiempo reacción (reacción rWGS) para distintos catalizadores.

Ce _{0,5} Gd _{0,1} O _{1,95}		(Ni) _{0,02} (Ce _{0,5} Gd _{0,1} O _{1,95}) _{0,98}		(Ni) _{0,04} (Ce _{0,5} Gd _{0,1} O _{1,95}) _{0,96}		(Ni) _{0,1} (Ce _{0,5} Gd _{0,1} O _{1,95}) _{0,9}		(Ni) _{0,1} (Ce _{0,5} La _{0,1} O _{1,95}) _{0,9}	
t (h)	Conv CO2(%)	t (h)	Conv CO2(%)	t (h)	Conv CO2(%)	t (h)	Conv CO2(%)	t (h)	Conv CO2(%)
0	19,6	0	56,7	0	54,82	0	55,2	0	55,5
0,5	22,2	0,82	57,2	0,55	56,96	0,50	55,9	0,50	56,3
1,07	23,9	1,62	56,0	1,13	57,15	1,02	56,2	1,01	56,5
1,62	24,8	2,40	55,7	1,73	57,33	1,54	56,1	1,52	56,7
2,19	25,6	3,14	54,0	2,36	57,45	2,06	56,2	2,05	56,7
2,79	26,1	3,86	53,4	3,02	57,48	2,61	56,4	2,59	56,8
3,39	26,3	4,57	53,2	3,69	57,54	3,17	56,3	3,14	56,8
4,03	26,4	5,25	53,1	4,40	57,58	4,33	56,4	4,25	56,9
4,72	26,4	5,90	52,9	5,15	57,75	4,92	56,5	4,83	56,9
5,47	26,5			5,94	58,62	6,14	56,6	6,00	57,0

Tabla 2. Muestra el porcentaje de selectividad a CO a lo largo del tiempo reacción (reacción rWGS) para distintos catalizadores

$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,99}$		$(Ni)_{0,02}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,99})_{0,98}$		$(Ni)_{0,04}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,99})_{0,96}$		$(Ni)_{0,1}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,99})_{0,9}$		$(Ni)_{0,1}(Ce_{0,9}La_{0,1}O_{1,99})_{0,9}$	
t (h)	Select CO (%)	t (h)	Select CO (%)	t (h)	Select CO (%)	t (h)	Select CO (%)	t (h)	Select CO (%)
0	100	0	98,2	0	96,6	0	96,6	0	96,1
0,53	100	0,82	99,0	0,55	98,1	0,50	96,3	0,50	97,3
1,07	100	1,62	99,6	1,13	98,4	1,02	96,6	1,01	97,6
1,62	100	2,40	99,7	1,73	98,7	1,54	96,5	1,52	98,5
2,19	100	3,14	99,9	2,36	98,9	2,06	97,0	2,05	98,2
2,79	100	3,86	100	3,02	98,9	2,61	97,1	2,59	98,3
3,39	100	4,57	100	3,69	99,3	3,17	97,1	3,14	98,2
4,03	100	5,25	100	4,40	99,3	4,33	97,0	4,25	98,4
4,72	100	5,90	100	5,15	99,2	4,92	97,2	4,83	98,3
5,47	100		98,2	5,94	99,3	6,14	97,2	6,00	98,7

Ejemplo 10

Los materiales preparados según la metodología descrita en los ejemplos 6 a 8 se han ensayado como catalizadores en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. Estos catalizadores se han elegido para analizar la influencia del tipo de fase activa soportada sobre el óxido mixto de cerio-lantánido. El proceso se ha llevado a cabo bajo las siguientes condiciones de reacción: 300000 mLN/h-g, 700°C, H₂/CO₂ = 2, 10% volumen de N₂. Se aumenta la temperatura de reacción desde temperatura ambiente hasta la de reacción en la misma mezcla de gases de reacción.

Según los resultados obtenidos (Tabla 3) la conversión de CO₂ y selectividad a CO, varían en función del tipo de fase activa. Así, aquellos basado en níquel ((Ni)_{0,01}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,99}) y Pt ((Pt)_{0,01}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,99}) producen mayor conversión de CO₂ que el basado en cobre ((Cu)_{0,01}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,99}). Sin embargo, el basado en platino, es algo menos selectivo a monóxido de carbono, formándose, bajo estas condiciones de reacción, una pequeña proporción de metano.

20

Tabla 3. Muestra el porcentaje de conversión del CO₂ y selectividad a CO a lo largo del tiempo reacción (reacción rWGS) para distintos catalizadores.

(Ni) _{0,01} (Ce) _{0,99} Gd _{0,01} O _{3,00} (a)			(Fe) _{0,01} (Ce) _{0,99} Gd _{0,01} O _{3,00} (b)			(Cu) _{0,01} (Ce) _{0,99} Gd _{0,01} O _{3,00} (c)		
Tiempo (h)	Conv. CO ₂ (%)	Select. a CO (%)	Tiempo (h)	Conv. CO ₂ (%)	Select. CO (%)	Tiempo (h)	Conv. CO ₂ (%)	Select. a CO (%)
0,00	60,9	97,6	0,00	52,9	96,2	0,00	38,3	100,0
0,87	59,0	100,0	0,54	56,0	97,4	0,47	45,7	100,0
1,74	54,0	100,0	1,09	55,9	97,0	0,94	46,2	100,0
2,61	53,7	100,0	1,64	55,6	96,9	1,41	46,5	100,0
3,41	55,7	100,0	2,23	56,0	96,9	1,88	46,4	100,0
4,15	55,3	100,0	2,79	56,0	96,9	2,35	46,2	100,0
4,87	55,4	100,0	3,41	55,9	97,0	2,82	46,3	100,0

Ejemplo 11

Se ha determinado la actividad y estabilidad del catalizador $(\text{Ni})_{0,04}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,96}$, realizando un test de durabilidad, durante 100 horas de reacción en continuo, para la reacción de rWGS. Las condiciones de reacción son idénticas a las empleadas en el ejemplo 6. Según los resultados obtenidos, el catalizador ve aumentada su actividad hasta un valor de conversión de CO_2 muy próximo al equilibrio termodinámico en las primeras 4 horas de reacción, para luego experimentar una desactivación de menos del 6% de conversión en las siguientes 4 horas. A partir de entonces, su actividad permanece prácticamente estable durante 92 horas. Ver Figura 2.

Ejemplo 12

Los materiales $(\text{Ni})_{0,02}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,98}$ y $(\text{Ni})_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ se han ensayado como catalizadores en la reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis, bajo las siguientes condiciones de reacción: 36600 mL_N/h·g; 700°C, utilizando una mezcla de reacción constituida por N₂: 40%; CH₄: 40% y O₂: 20% (molar). Antes de pasar la mezcla de gases de reacción, la temperatura se aumenta desde temperatura ambiente hasta 700°C, bajo un caudal de nitrógeno de 40 mL_N/min y se mantiene durante 1 hora.

Los resultados de conversión de metano y rendimiento a hidrógeno en función del tiempo de reacción (6 horas), obtenidos para los catalizadores $(\text{Ni})_{0,02}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,98}$ y $(\text{Ni})_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$ se muestran en la tabla 4. Para el catalizador con una relación molar Ni:óxido mixto igual a 2:98 se observa una desactivación del mismo con el tiempo de reacción. Por el contrario, para el catalizador con una relación Ni:óxido mixto igual a 10:90, se observa una mayor estabilidad, así como valores de conversión de CH₄ y rendimiento a hidrógeno superiores. Los valores encontrados se encuentran muy próximos al equilibrio termodinámico para estas condiciones de reacción.

Tabla 4. Muestra el porcentaje de conversión a CH₄ y rendimiento a H₂ a lo largo del tiempo reacción (reacción oxidación parcial de metano a gas de síntesis) para distintos catalizadores.

(Ni) _{0,22} (Ce) _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} /0,98		(Ni) _{0,1} (Ce) _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} /0,9			
t (h)	Conv CH ₄ (%)	Moles H ₂ producido /mol CH ₄ alimentado	t (h)	Conv CH ₄ (%)	Moles H ₂ producido /mol CH ₄ alimentado
1	72,7	1,093	1	83,2	1,304
2	65,0	0,977	2	82,3	1,316
3	62,2	0,880	3	81,7	1,303
4	59,6	0,897	4	81,4	1,295
5	57,9	0,840	5	81,1	1,287
6	56,6	0,829	6	81,0	1,295

Ejemplo 13

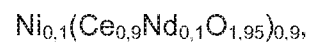
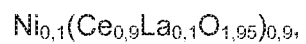
Se ha determinado las propiedades texturales de los catalizadores
 5 $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$, $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}La_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$, $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Nd_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$,
 $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$ mediante porosimetría de Hg.

El protocolo para determinar la porosidad, área superficial y tamaño medio de poro
 por porosimetría de mercurio fue el siguiente: La muestra se desgasificó a 80
 10 grados centígrados durante 3 horas. Se introdujo una cantidad de muestra
 comprendida entre 20 y 40 mg en un portamuestras de un porosímetro de
 mercurio (Autopore IV mercury porosimeter, Micromeritics). A continuación se
 realizó la porosimetría de intrusión de mercurio, que es una técnica de adsorción
 que utiliza el mercurio como adsorbato. Mediante la aplicación de presión, se fuerza
 15 la entrada de mercurio en los poros del sólido. El valor del volumen de mercurio
 intruido permite calcular el área, distribución por tamaños de poro y porcentaje de
 porosidad del material. Esta técnica se emplea cuando el material objeto de estudio
 presenta mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50nm). Las condiciones de análisis
 utilizadas fueron: tensión superficial: 484 din/cm); ángulo de contacto: 141 grados;
 20 Presión máxima: 60000 psi.

La Fig. 3 muestra la distribución de tamaños de poros de los compuestos de
 fórmula $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$, $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}La_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$, $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Nd_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$ y
 $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 5.

25

Tabla 5: Muestra el área total de poro en m^2/g , el porcentaje de porosidad y el diámetro medio de poro en μm para cada uno de los siguientes catalizadores

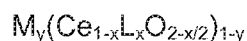


5

Catalizador	Área total de poro (m^2/g)	Porosidad (%)	Diámetro medio de poro (μm)
$\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$	8,6	92,4	2,03
$\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$	8,9	84,1	0,91
$\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$	10,4	95,3	2,96
$\text{Ni}_{0,1}(\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95})_{0,9}$	9,4	94,3	2,87

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula:



5 donde M es un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu,

 donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$,

 y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc,

caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

10 a) disolver en la mínima cantidad de agua, cantidades estequiométricas de

- Nitrato de Ce,
- sal soluble en agua de un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu,
- Nitrato de L, Y o Sc

15 y añadir a la disolución de la etapa (a) un relación molar de entre 0,7 y 1,0 de combustible con respecto a los nitratos totales,

 b) agitar a temperatura ambiente hasta disolución completa de la disolución obtenida en (a), y

 c) calentar la disolución obtenida en (b) a una temperatura de entre 200 °C y
20 600 °C.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en la etapa (a), se utiliza como sal de Ni soluble en agua el nitrato de níquel (II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

25 3. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en la etapa (a), se utiliza como sal de Cu soluble en agua el nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

 4. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en la etapa (a), se utiliza como sal de Pt soluble en agua una sal seleccionada de entre dihidroxi tetraamin platino (II) $((\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ y nitrato de tetraamin platino (II) $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$.
30

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que x es distinto de 0 en el compuesto de fórmula $M_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ que se obtiene.
- 5 6. El procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el lantánido se selecciona entre La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por que el lantánido es Gd.
- 10 8. El procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que
- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; o
 - y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.
- 15 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por que el lantánido es La.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que
- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; o
- 20 • y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por que el lantánido es Sm.
- 25 12. El procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que
- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2 o
 - y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.
- 30 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el combustible utilizado en la etapa (a) se selecciona de entre glicina, urea, ácido cítrico y una combinación de los anteriores.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la etapa (a) el combustible utilizado es glicina.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de entre 200 °C y 500 °C.
- 5 16. Un compuesto caracterizado por la fórmula $M_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$ caracterizado por que
- M es un metal seleccionado de entre Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au o Cu,
 - $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$, y
 - L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.
- 10 17. El compuesto según la reivindicación 16, caracterizado por que
- M es Ni y
 - su fórmula es $\text{Ni}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$
 - donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,005 - 0,6$,
 - y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.
- 15 18. El compuesto según la reivindicación 16, caracterizado por que
- M es Cu y
 - su fórmula es $\text{Cu}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$
 - donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,005 - 0,6$,
 - y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.
- 20 19. El compuesto según la reivindicación 16, caracterizado por que
- M es Pt y
 - se obtiene un compuesto de fórmula $\text{Pt}_y(\text{Ce}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{2-x/2})_{1-y}$
 - donde $x = 0,0 - 0,4$ e $y = 0,001 - 0,6$,
 - y donde L se selecciona de entre un lantánido, Y o Sc.
- 25 20. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado por que presenta un porcentaje de porosidad de entre 70 % y 95 % y un diámetro medio de poro de entre 0,5 μm y 5 μm .
- 30 21. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado por que x es distinto de 0.

22. El compuesto según la reivindicación 21, caracterizado por que el lantánido L se selecciona entre La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.
- 5 23. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, caracterizado por que el lantánido es Gd.
24. El compuesto según la reivindicación 23, caracterizado por que
- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; e
 - y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.
- 10 25. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, caracterizado por que el lantánido es La.
- 15 26. El compuesto según la reivindicación 25, caracterizado por que
- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; e
 - y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.
- 20 27. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, caracterizado por que el lantánido es Sm.
28. El compuesto según la reivindicación 27, caracterizado por que
- x tiene un valor de entre 0,05 y 0,2; e
 - y tiene un valor de entre 0,001 y 0,15.
- 25 29. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 28, caracterizado por que se obtiene según el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 15.
- 30 30. El compuesto según la reivindicación 17, caracterizado por que se ha obtenido por el procedimiento según la reivindicación 2.
31. El compuesto según la reivindicación 18, caracterizado por que se ha obtenido por el procedimiento según la reivindicación 3.-

32. El compuesto según la reivindicación 19, caracterizado por que se ha obtenido por el procedimiento según la reivindicación 4.

5 33. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 32, como catalizador.

34. Uso del compuesto según la reivindicación 33 como catalizador en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

10 35. Uso del compuesto según la reivindicación 34, caracterizado por que x es distinto de cero y el lantánido es Gd o La.

36. Uso según la cualquiera de las reivindicaciones 34 o 35, caracterizado por que el catalizador es $Ni_{0,1}(Ce_{0,96}Gd_{0,04}O_{1,95})_{0,9}$.

15

37. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 34 o 35, caracterizado por que el catalizador es $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$.

20 38. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 34 o 35, caracterizado por que el catalizador es $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}La_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$.

39. Uso del compuesto según la reivindicación 33 como catalizador en la reacción de oxidación parcial de metano a gas de síntesis.

25 40. Uso del compuesto según la reivindicación 39, caracterizado por que x es distinto de cero y el lantánido es Gd o Sm.

41. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 39 o 40, donde el catalizador es $Ni_{0,1}(Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})_{0,9}$.

30

Fig. 1.

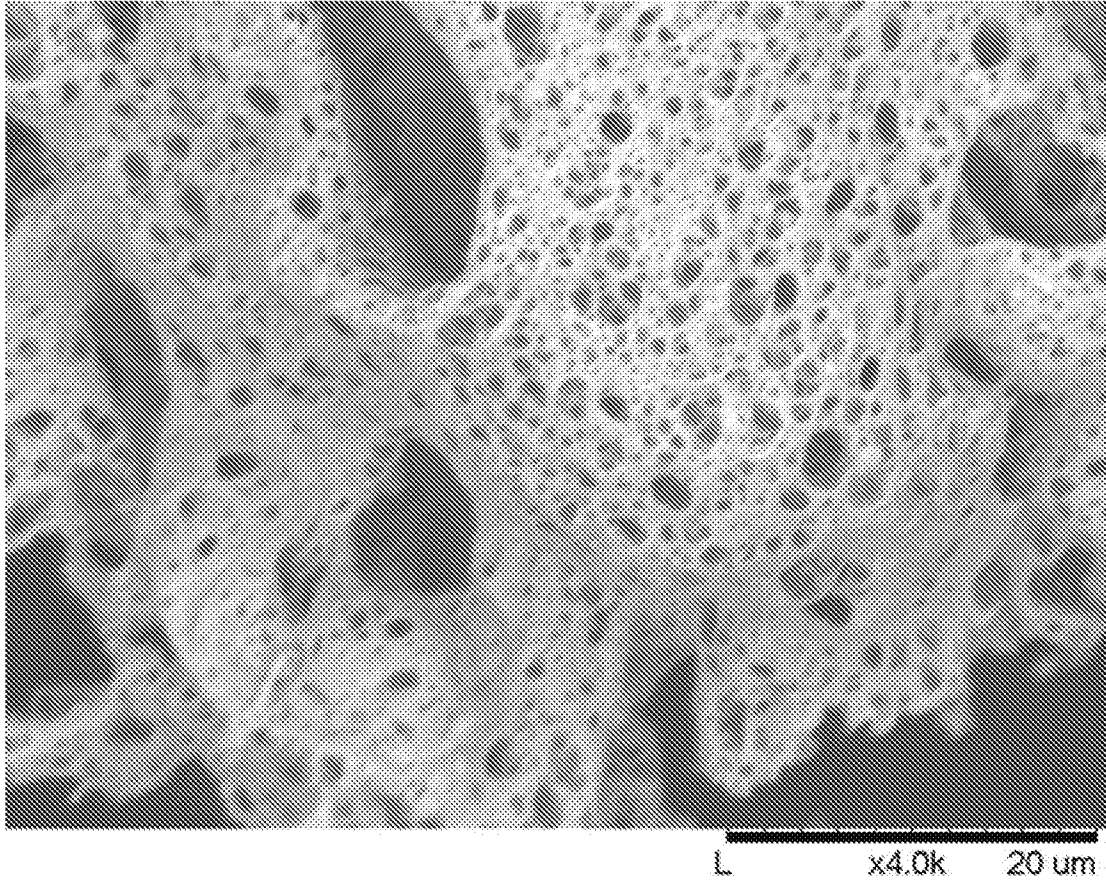


Fig. 2.

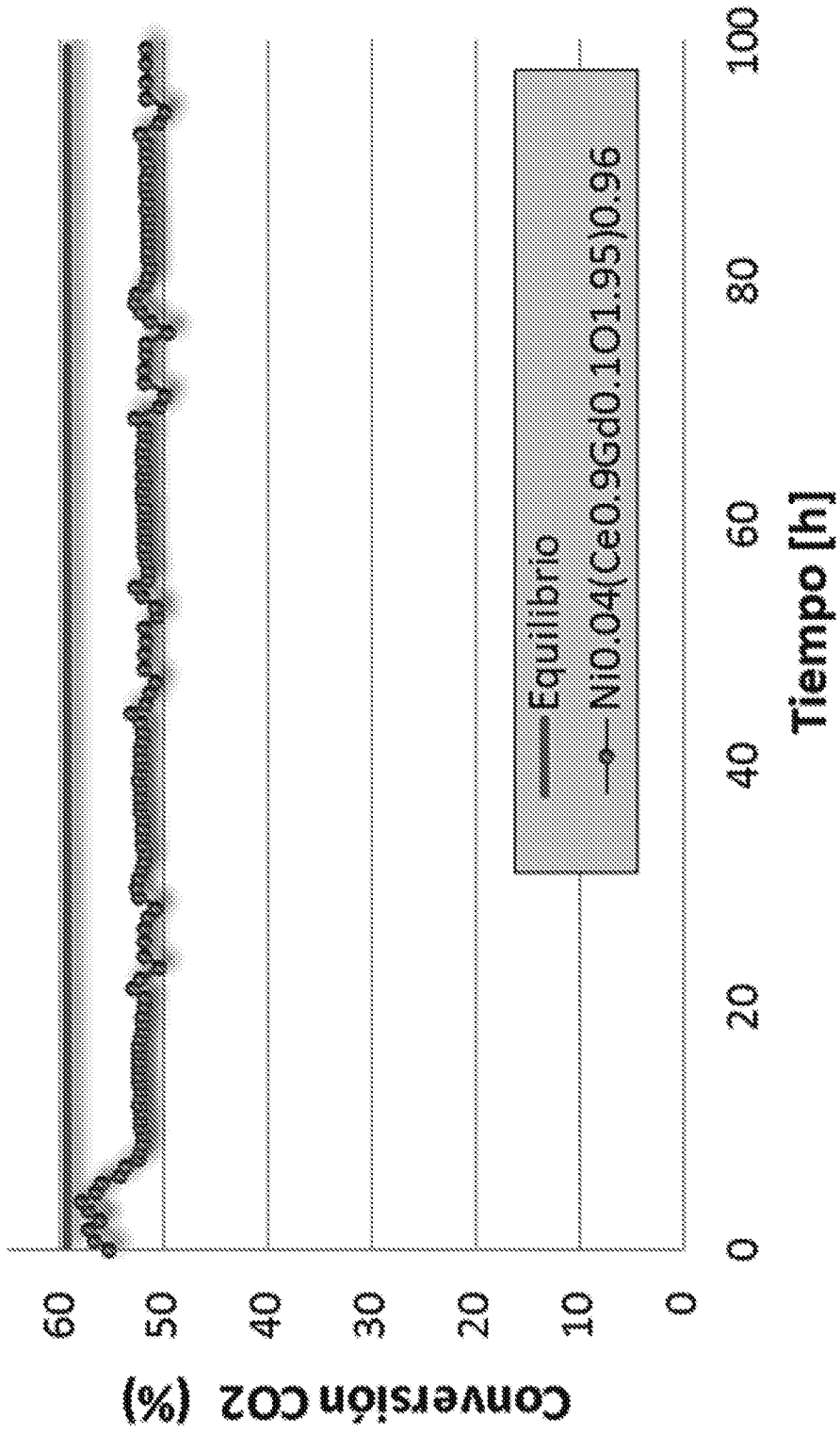
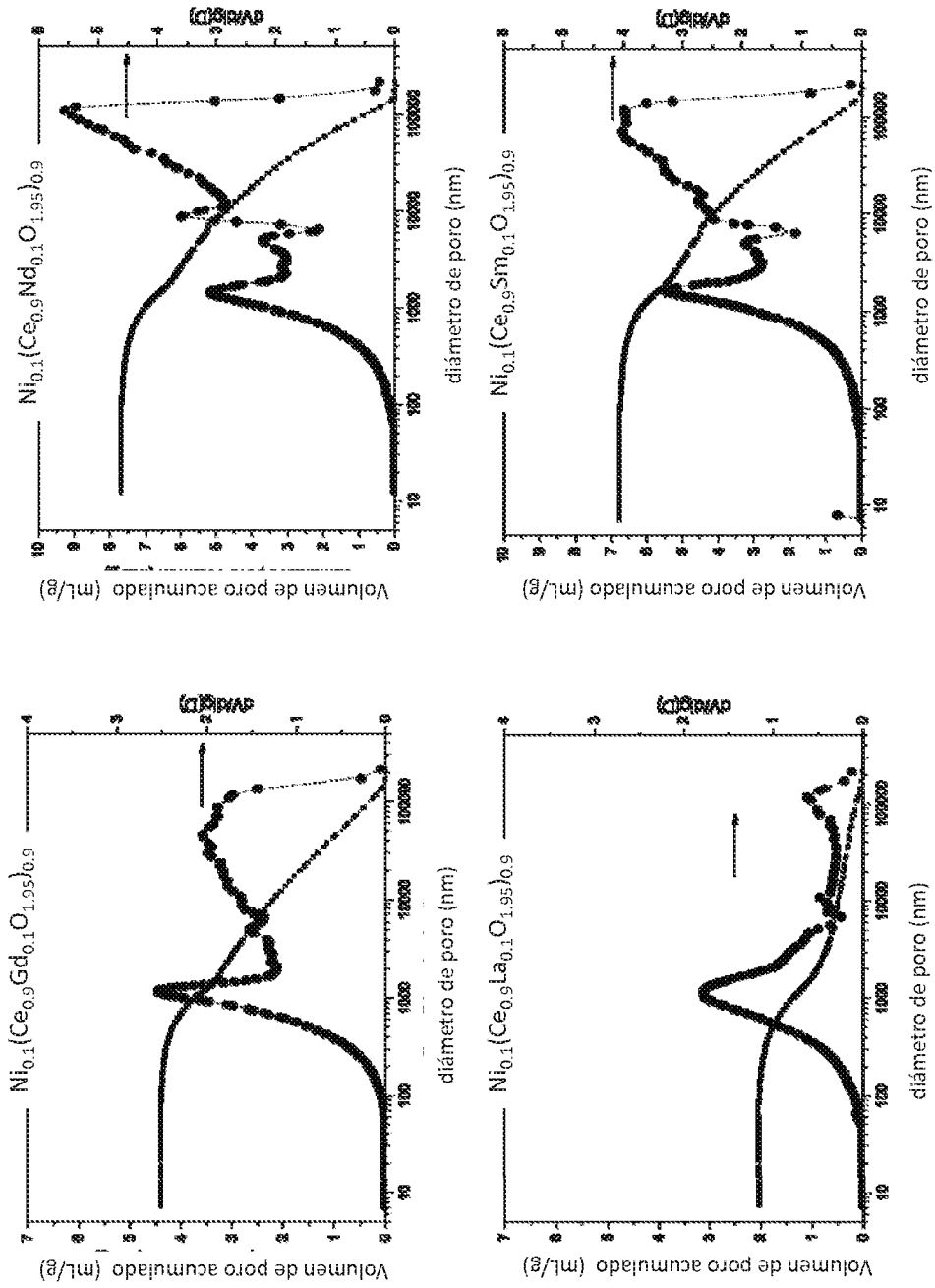


Fig. 3.





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 201730807

② Fecha de presentación de la solicitud: 16.06.2017

③ Fecha de prioridad: **29-12-2016**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LIDIA PINO et al. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping. Applied Catalysis B: Environmental, 22/02/2011, Vol. 104, Páginas 64 - 73, ISSN 0926-3373, <DOI: doi:10.1016/j.apcatb.2011.02.027>. apartado 2.	1,2,5,6,9,10, 14,15,17,21,22,25,26,29,30,33,35 y 39
X	REDDY, LANKELA H., et al. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted CeO ₂ -MxOy (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation. Applied Catalysis A: General, 20/08/2012, Vol. 445, Páginas 297-305. apartado 2, Fig.1, Tabla 1.	1,3,5,6,9-13,16,18,22-28,31,33- 35,39,40
X	US 2002193247 A1 (KRUMPELT MICHAEL et al.) 19/12/2002, ejemplo 1, párrafos [0027] - [0029].	1,4-8, 13, 14,16,19,21-24,29,31- 33
X	MORFIN FRANCK et al. Synergy between hydrogen and ceria in Pt-catalyzed CO oxidation: An investigation on Pt-CeO ₂ catalysts synthesized by solution combustion. Applied Catalysis B: Environmental, 27/01/2016, Vol. 197, Páginas 2 - 13, ISSN 0926-3373, <DOI: doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.056>. todo el documento.	1,4,13-16,19,20,29,32-34
X	ISMAGILOV I Z et al. Nanoscale control during synthesis of Me/La ₂ O ₃ , Me/CexGd _{1-x} O _y and Me/CexZr _{1-x} O _y (Me= Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane. Catalysis Today, 20/01/2013, Vol. 210, Páginas 10 - 18, ISSN 0920-5861, <DOI: doi:10.1016/j.cattod.2012.12.007>. Todo el documento.	36-41

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.11.2017

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/83 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

B01D53/62 (2006.01)

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

B01J, B01D

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS