



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 322 749**

② Número de solicitud: 200702959

⑤ Int. Cl.:  
**B01J 23/83** (2006.01)  
**C01B 3/40** (2006.01)  
**H01M 8/00** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **07.11.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2009**

Fecha de la concesión: **08.04.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **21.04.2010**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**21.04.2010**

⑰ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, nº 117  
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Piñol Vidal, Salvador**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Método de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos y/o alcoholes mezclados con aire mediante catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto (cobaltitas).**

㉒ Resumen:

Método de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos y/o alcoholes mezclados con aire mediante catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto (cobaltitas).

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos y/o alcoholes mediante el uso de catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto (cobaltitas). Estos catalizadores se preparan mediante un procedimiento convencional, con un posterior tratamiento térmico en atmósfera reductora y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes. El hidrógeno se obtiene en ausencia de CO, por lo que se puede utilizar para alimentar pilas de combustible, tanto cerámicas como de membrana polimérica.

ES 2 322 749 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

# ES 2 322 749 B1

## DESCRIPCIÓN

Método de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos y/o alcoholes mezclados con aire mediante catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto (cobaltitas).

### Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos y/o alcoholes mediante el uso de catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto. Por tanto, esta invención tiene aplicación en el sector energético y, más concretamente, en el de energías renovables como las pilas de combustible. La obtención del catalizador esta relacionada con la fabricación de nuevos materiales.

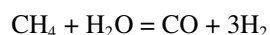
### Estado de la técnica

Las perovskitas son unos compuestos que se caracterizan por tener una estructura formada por apilamientos de capas intercaladas de óxidos de cationes en muy diferentes distribuciones y secuencias. Actualmente se conocen un número muy considerable de perovskitas con diferentes estructuras cristalinas y composiciones. Sus propiedades físico-químicas pueden ser muy diversas: Pueden tener propiedades superconductoras, propiedades magnéticas, propiedades conductoras electrónicas y/o conductoras iónicas y propiedades catalíticas. Las perovskitas denominadas cobaltitas responden a la fórmula general  $ABO_3$  donde A es un lantánido y B es cobalto o cobalto con otros metales de transición. Una gran variedad de metales de transición como Mn, Co, Fe, Ni Cu, etc. pueden ser introducidos en la posición B de la estructura perovskita. Metales alcalinotérreos como el Ca, Sr y Ba pueden ser introducidos en la posición A de la perovskita.

La sustitución de  $Ln^{+3}$  en la posición A de la perovskita por iones alcalinotérreos ( $+2$ ) aumenta su actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno, por dicho motivo las cobaltitas han sido propuestas como posibles cátodos para pilas de combustible de óxido sólido [H. Fukunaga *et al.*, Solid State Ionics 132 (2000) 279 y Hong Lv *et al.*, Solid State Ionics 177 (2006) 901]. Dicha sustitución en la posición A de la perovskita, también aumenta su actividad catalítica para la combustión del metano y para la dimerización oxidativa del metano [P.Tsiakaras *et al.*, Applied Catalysis A: 169 (1998) 249 y L.-W.Tai *et al.*, Solid State Ionics 76 (1995) 273].

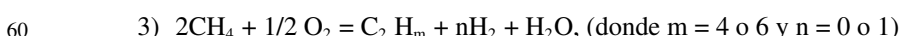
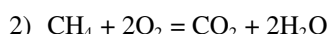
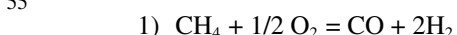
Otras aplicaciones catalíticas de las perovskitas  $ABO_3$  que se han propuesto en la bibliografía son: la total oxidación de compuestos orgánicos volátiles [B. P. Barbero *et al.*, Appl. Catal. B: Environ. 65 (2006) 21], la reducción catalítica selectiva del  $NO$  [R. Zhang *et al.*, J. Catal. 237 (2006) 368] y la combustión del hollín [N. Russo *et al.*, J. Catal. 229 (2005) 459]. Sin embargo, no se ha propuesto hasta la fecha su posible utilización como catalizadores para la producción de hidrógeno.

El método convencional que se utiliza para producir hidrógeno es el denominado "steam reforming" o reformado con vapor de agua a alta temperatura que produce monóxido de carbono (CO) e hidrógeno como productos de la reacción, utilizando Ni o metales nobles como catalizador.



Dichos productos de la reacción del metano con vapor de agua no se pueden utilizar directamente en las pilas de combustible de membrana polimérica debido a la reacción de la propia membrana con el CO. Además, los ánodos más utilizados en pilas de combustible de membrana polimérica son catalizadores de Pt. Cuando la pila de combustible se alimenta con el hidrógeno procedente del reformado, el CO se absorbe sobre el platino produciendo su desactivación. Por tanto, hay un gran interés por encontrar métodos alternativos de producción de hidrógeno de forma que este se obtenga en ausencia de CO.

De acuerdo con la bibliografía [P.Tsiakaras *et al.*, Applied Catalysis A: 169 (1998) 24 y L.-W.Tai *et al.*, Solid State Ionics 76 (1995) 273] se han descrito varias reacciones que pueden suceder cuando se oxida el metano en presencia de oxígeno utilizando como catalizador una cobaltita:



La primera reacción sucede cuando se utiliza oxígeno electrolítico que se obtiene a través de una membrana al separar el metano y el oxígeno por medio de un electrolito denso en un reactor de dos cámaras.

La segunda reacción es la oxidación total del metano que se produce a relativamente bajas temperaturas ( $T < 720^\circ C$ ) cuando se utiliza una mezcla de metano y aire en un reactor de una sola cámara. Se ha observado que esta reacción puede ir acompañada de una producción parcial de hidrógeno a temperaturas intermedias ( $T > 720^\circ C$ ).

## ES 2 322 749 B1

La tercera reacción aparece a altas temperaturas ( $T > 720^{\circ}\text{C}$ ) y corresponde a la dimerización del metano para producir etano, eteno y acetileno.

5 Sin embargo, en la presente patente se describe por primera vez una nueva reacción que permite obtener una mezcla de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  como principales productos de la reacción sin formación de agua y CO, lo que tiene especial interés para determinadas aplicaciones como son el reformado de los hidrocarburos y alcoholes para obtener hidrógeno.

### Descripción breve de la invención

10 Un aspecto de la presente invención consiste en un catalizador con estructura perovskita que contiene cobalto, caracterizado porque se le ha realizado un tratamiento térmico dentro del rango  $300\text{-}900^{\circ}\text{C}$  en atmósferas reductoras y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes.

15 Un segundo aspecto de la invención es el uso de este catalizador tipo cobaltita en la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial selectiva de hidrocarburos o/y alcoholes.

20 Un tercer aspecto de la invención es el procedimiento de obtención de hidrógeno a partir de mezclas de hidrocarburos y/o alcoholes con aire, mediante el uso de los catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto descritos anteriormente.

Un último aspecto de la invención es el uso del hidrógeno obtenido mediante el procedimiento de producción de hidrógeno anteriormente descrito en la alimentación de pilas de combustible, tanto poliméricas como cerámicas.

### Descripción de las figuras

25 Figura 1. Preparación del catalizador tipo cobaltita de la invención y su uso en la producción de hidrógeno, a partir de la oxidación parcial selectiva de hidrocarburos o/y alcoholes. 1.- Síntesis del catalizador; A.- Precursores (óxidos, sales, etc.); B.- Método convencional; C.- Cobaltitas ( $\text{Al-xMxCOL-yNyO}_3$ ); D.- Tratamiento de reducción; E.- Catalizador ( $\text{Al-xMxCOL-yNyO}_{3-\delta}$ ); 2.- Producción de hidrógeno; F.- Reactor; G.-  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

### Descripción detallada

30 La presente invención se basa en el hecho, observado por el inventor, de que catalizadores con estructura de perovskita que contienen cobalto y tratados a altas temperaturas ( $300\text{-}900^{\circ}\text{C}$ , según el combustible) en atmósferas reductoras y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes son capaces de producir hidrógeno a partir de la propia mezcla de hidrocarburos y/o alcoholes con aire dando lugar a una mezcla de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  como principales productos de la reacción, sin formación de cantidades considerables de agua, CO u otros compuestos que hacen bajar la eficiencia de la reacción.

40 Estos catalizadores con estructura de perovskita se han preparado mediante un método convencional seguido de un tratamiento térmico en atmósfera reductora y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes. Los métodos convencionales de preparación de perovskita son el método cerámico tradicional, el método sol-gel, o cualquier modificación del mismo (por ejemplo, el método pechini) y los métodos de vacío por deposición como métodos de evaporación, PLD, CVD, sputtering, etc.

45 Un aspecto de la presente invención consiste en un catalizador con estructura perovskita que contiene cobalto, en adelante catalizador tipo cobaltita de la invención, caracterizado porque se le ha realizado un tratamiento térmico dentro del rango  $300\text{-}900^{\circ}\text{C}$  en atmósferas reductoras y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes.

50 Un aspecto preferente de la presente invención es el catalizador tipo cobaltita de la invención que se caracteriza por poseer una fórmula general tipo  $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_{3-\delta}$  donde A es un lantánido, M es un catión de valencia +2 o +1 (Ca, Sr, Ba, etc), N es un metal de transición de valencia mixta (Fe, Ni, etc) y  $0 < \delta < 0.6$ .

55 Una vez preparado el catalizador mediante el método convencional, y antes del tratamiento térmico en atmósfera reductora, este se puede depositar en un sustrato o soporte (oro, cuarzo, ceria, YSZ, etc.) mediante procedimientos convencionales (serigrafía, spray pirolisis, dip coating, CVD, etc).

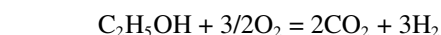
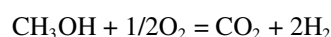
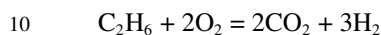
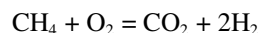
60 Así, otro aspecto preferente de la presente invención es el catalizador tipo cobaltita de la invención el cual se deposita en un sustrato o soporte antes de tratarlo térmicamente en atmósfera reductora y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes.

El especial interés que presenta el catalizador tipo cobaltita de la invención es que en determinadas condiciones experimentales poseen la capacidad de producir la oxidación parcial selectiva de hidrocarburos y/o alcoholes dando hidrógeno y  $\text{CO}_2$  como principales productos de la reacción.

65 Por tanto, otro aspecto de la invención es el uso del catalizador tipo cobaltita de la invención en la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial selectiva de hidrocarburos o/y alcoholes.

Otro aspecto de la invención es el procedimiento de obtención de hidrógeno, en adelante procedimiento de producción de hidrógeno de la invención, a partir de mezclas de hidrocarburos y/o alcoholes con aire mediante el uso de los catalizadores de estructura perovskita que contienen cobalto descritos anteriormente.

5 Las reacciones que tienen lugar para los casos del metano, etano, metanol y etanol durante este procedimiento de obtención de hidrógeno son:



Como reacciones secundarias pueden producirse reacciones intermedias de isomerización y dimerización que al final acaban reaccionando con el oxígeno dando lugar a los mismos productos de reacción ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Si las condiciones experimentales no están bien optimizadas, la reacción puede dar lugar a la formación de cantidades importantes de agua, carbono además de los productos mencionados lo que produce una pérdida de eficacia en el rendimiento de la reacción.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en el que la composición de la mezcla de hidrocarburos y/o alcoholes y aire está por debajo de la combustión directa entre el combustible (hidrocarburo y/o alcohol) y el aire.

25 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en el que se utiliza una temperatura dentro del rango de 200-900°C.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en el que se utiliza metano.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en el que se utiliza metanol.

35 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en el que se utiliza etanol.

Otro aspecto de la invención es el uso del hidrógeno obtenido mediante el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en la alimentación de pilas de combustible.

40 Otro aspecto preferente de la invención es el uso del hidrógeno obtenido mediante el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención en la alimentación de pilas de combustible de naturaleza polimérica.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso del hidrógeno obtenido mediante el procedimiento de producción de hidrógeno por reformado externo de la invención en la alimentación de pilas de combustible de naturaleza cerámica.

45 Otro aspecto preferente de la invención es el uso del hidrógeno obtenido mediante el procedimiento de producción de hidrógeno de la invención por reformado interno en el ánodo en la alimentación de pilas de combustible de naturaleza cerámica.

50 **Ejemplos de realización de la invención**

*Preparación del catalizador*

55 En los ejemplos que se exponen a continuación para la obtención de hidrógeno, se ha utilizado el mismo catalizador de composición  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.6$ ) el cual se ha obtenido por el método sol-gel denominado de los citratos. Para obtener la fase pura de dicho catalizador se ha partido de los nitratos puros de La, Sr y Co ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) de marca ALDRICH, los cuales se han puesto en disolución con agua en cantidades estequiométricas. Posteriormente se ha añadido una solución en exceso de EDTA y ácido cítrico al 50% para asegurar la formación total del gel después de la evaporación del disolvente en una placa calefactora. La materia orgánica se ha eliminado posteriormente con un tratamiento térmico a 500°C durante 5 horas. Los polvos obtenidos se han homogeneizado en un mortero de ágata, se han prensado a 10 Tm/cm<sup>2</sup> y se han calcinado a 1000°C en aire durante 10 horas con una oxigenación final de 10 horas a 300°C. Finalmente, se ha triturado la muestra y se ha homogeneizado en un mortero de ágata hasta una superficie específica de 4 m<sup>2</sup>/g.

65 La reducción de la cobaltita ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ) para activarla como catalizador ( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.6$ )) se realizó en el mismo reactor donde se llevó a cabo la reacción. Dicha reducción se realizó bajando apropiadamente la presión parcial de oxígeno con un fluxómetro másico, a la misma temperatura en que se va a efectuar la reacción, hasta

## ES 2 322 749 B1

que la proporción obtenida de  $H_2/CO_2$  era la indicada por el equilibrio de cada reacción ( $H_2/CO_2 = 2, 2$  y  $1.5$  para los ejemplos de metano, metanol y etanol, respectivamente).

### 5 Ejemplo 1

#### *Producción de hidrógeno a partir de metano*

10 Para la obtención de una corriente de hidrógeno de aproximadamente  $0.1$  l/min se introduce  $0.28$  gr de polvo del catalizador  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.6$ ) con una superficie específica de  $4$  m<sup>2</sup>/g en un crisol de oro que a su vez se introduce en un reactor que consiste en un tubo de cuarzo de  $15$  mm de diámetro interior calentado hasta  $880^\circ C$  con un horno tubular. Por dicho reactor se hace circular una corriente de  $0.35$  l/min de una mezcla de metano al  $18\%$  en aire. Dicha corriente se consigue mezclando nitrógeno, oxígeno y metano utilizando fluxómetros máxicos para determinar su composición. El rendimiento de la reacción se optimiza regulando la composición del aire o la temperatura del catalizador. Un rendimiento superior al  $90\%$  se consigue para una composición aproximada del  $20\%$  de oxígeno a  $880^\circ C$ . La oxidación parcial selectiva del metano a alta temperatura produce la corriente de hidrógeno indicada. El reactor con el catalizador previamente reducido en su interior se calienta según el ciclo térmico siguiente:

- 20 a) Rampa rápida de calentamiento a  $1000^\circ C/h$  hasta  $880^\circ C$ .
- b) Modificación de la composición del aire ( $N_2 + O_2$ ) y del flujo total para optimizar la reducción.
- c) Permanencia a  $880^\circ C$  mientras continúe la reacción.
- 25 d) Rampa de enfriamiento rápida hasta temperatura ambiente.

A  $880^\circ C$  la reacción de oxidación parcial selectiva del metano es dominante mientras que otras reacciones secundarias son despreciables. De esta forma se obtiene una corriente de hidrógeno limpia de gases tóxicos tales como el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno.

30

### Ejemplo 2

#### *Producción de hidrógeno a partir de etanol al 96%*

35

Para la obtención de una corriente de hidrógeno de aproximadamente  $0.1$  l/min se introduce  $0.28$  gr de polvo del catalizador  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ) con una superficie específica de  $4$  m<sup>2</sup>/g en el mismo reactor utilizado en el ejemplo anterior que consiste en un tubo de cuarzo de  $15$  mm de diámetro interior calentado hasta  $900^\circ C$  con un horno tubular. Por dicho reactor se hace circular una corriente de una mezcla de etanol al  $96\%$  de marca COPRESA en aire sintético de aproximadamente  $0.3$  l/min. Dicha corriente se consigue haciendo burbujear una corriente aproximada de aire de  $0.3$  l/min en una solución de etanol al  $96\%$  a  $28^\circ C$ . El consumo de etanol es aproximadamente de  $3$  ml/h. El rendimiento de la reacción puede mejorarse optimizando la relación nitrógeno/oxígeno del aire así como el flujo total de la mezcla alcanzando rendimientos superiores al  $90\%$ . La reacción de la oxidación parcial selectiva del etanol produce la corriente de hidrógeno mencionada. El reactor con el catalizador en su interior se calienta según el ciclo térmico siguiente:

45

- a) Rampa rápida de calentamiento a  $1000^\circ C/h$  hasta  $900^\circ C$ .
- b) Modificación de la composición del aire ( $N_2 + O_2$ ) y del flujo total para optimizar la reducción
- 50 c) Permanencia a  $900^\circ C$  mientras continúe la reacción.
- d) Rampa de enfriamiento rápida hasta temperatura ambiente.

55

A  $900^\circ C$  la reacción consistente en la oxidación parcial selectiva del etanol es dominante mientras las otras reacciones consideradas que bajarían la eficiencia de la reacción no se producen en importancia.

De esta forma se obtiene una corriente de hidrógeno limpia de gases tóxicos tales como el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno.

60

### Ejemplo 3

#### *Producción de hidrógeno a partir de metanol*

65

Para la obtención de una corriente de hidrógeno de aproximadamente  $20$  ml/min se introduce  $0.22$  gr de polvo del catalizador  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ) con una superficie específica de  $4$  m<sup>2</sup>/g en el mismo reactor utilizado en el ejemplo anterior que consiste en un tubo de cuarzo de  $15$  mm de diámetro interior calentado hasta  $560^\circ C$  con un horno

## ES 2 322 749 B1

5 tubular. Por dicho reactor se hace circular una corriente de una mezcla de metanol seco de marca PANREAC en aire sintético al 20% de oxígeno de aproximadamente 100 ml/min. Dicha corriente se consigue haciendo burbujear una corriente aproximada de aire de 80 ml/min en una solución de metanol a 28°C. El consumo de metanol es aproximadamente de 2 ml/h. El rendimiento de la reacción puede mejorarse optimizando la relación nitrógeno/oxígeno del aire así como el flujo total de la mezcla alcanzando rendimientos superiores al 90%. La reacción de la oxidación parcial selectiva del metanol produce la corriente de hidrógeno mencionada. El reactor con el catalizador en su interior se calienta según el ciclo térmico siguiente:

- 10
- a) Rampa rápida de calentamiento a 1000°C/h hasta 560°C.
  - b) Modificación de la composición del aire ( $N_2 + O_2$ ) y del flujo total para optimizar la reducción.
  - c) Permanencia a 560°C mientras continúe la reacción.
  - 15 d) Rampa de enfriamiento rápida hasta temperatura ambiente.

A 560°C la reacción consistente en la oxidación parcial selectiva del metanol es dominante mientras las otras reacciones consideradas que bajarían la eficiencia de la reacción no se producen en importancia.

20 De esta forma se obtiene una corriente de hidrógeno limpia de gases tóxicos tales como el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 322 749 B1

## REIVINDICACIONES

5 1. Catalizador con estructura multifásica que comprende cobalto y/o níquel metálico con estructura cúbica y con tamaño nanométrico **caracterizado** por que se ha obtenido a partir de la descomposición peritectoide de una perovskita o por reducción de una mezcla multifásica ((Co,Ni)Q<sub>δ</sub> MO<sub>x</sub> + NO<sub>y</sub> + AO<sub>z</sub>) a la que se le ha realizado un tratamiento térmico de descomposición dentro del rango 300-1000°C en atmósferas reductoras y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes.

10 2. Catalizador según reivindicación 1 **caracterizado** por poseer una composición general tipo MO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>, AO<sub>z</sub> y (Co,Ni) metálico donde M es un catión alcalino o alcalinotérreo de valencia +1 o +2, N es un metal de transición de valencia mixta (Fe, Ni, Zr, Ti etc) y A es un lantánido.

15 3. Catalizador según reivindicaciones 1-2 **caracterizado** por depositarse la perovskita o mezcla precursora multifásica de óxidos sobre un sustrato o soporte antes del tratamiento térmico en atmósfera reductora y en presencia de hidrocarburos y/o alcoholes.

20 4. Uso del catalizador descrito en las reivindicaciones 1-3 en la producción de hidrógeno a partir de la oxidación parcial selectiva de hidrocarburos y/o alcoholes.

25 5. Procedimiento de producción de hidrógeno a partir de mezclas de hidrocarburos y/o alcoholes con aire, mediante el uso de los catalizadores de cobalto y/o níquel obtenidos por descomposición de una estructura perovskita o de una mezcla multifásica de óxidos precursores descritos en las reivindicaciones 1-4.

30 6. Procedimiento de producción de hidrógeno según reivindicación 5 **caracterizado** por que la composición de la mezcla de hidrocarburos y/o alcoholes y aire está por debajo de la combustión directa entre el combustible (hidrocarburo y/o alcohol) y el aire.

35 7. Procedimiento de producción de hidrógeno según reivindicación 5 **caracterizado** por que se utiliza una temperatura dentro del rango de 200-1000°C.

40 8. Procedimiento de producción de hidrógeno según reivindicación 5 **caracterizado** por que se utiliza una mezcla de metano y aire.

45 9. Procedimiento de producción de hidrógeno según reivindicación 5 **caracterizado** por que se utiliza una mezcla de propano o butano y aire.

50 10. Procedimiento de producción de hidrógeno según reivindicación 5 **caracterizado** por que se utiliza una mezcla de metanol y aire.

55 11. Procedimiento de producción de hidrógeno según reivindicación 5 **caracterizado** por que se utiliza una mezcla de etanol y aire.

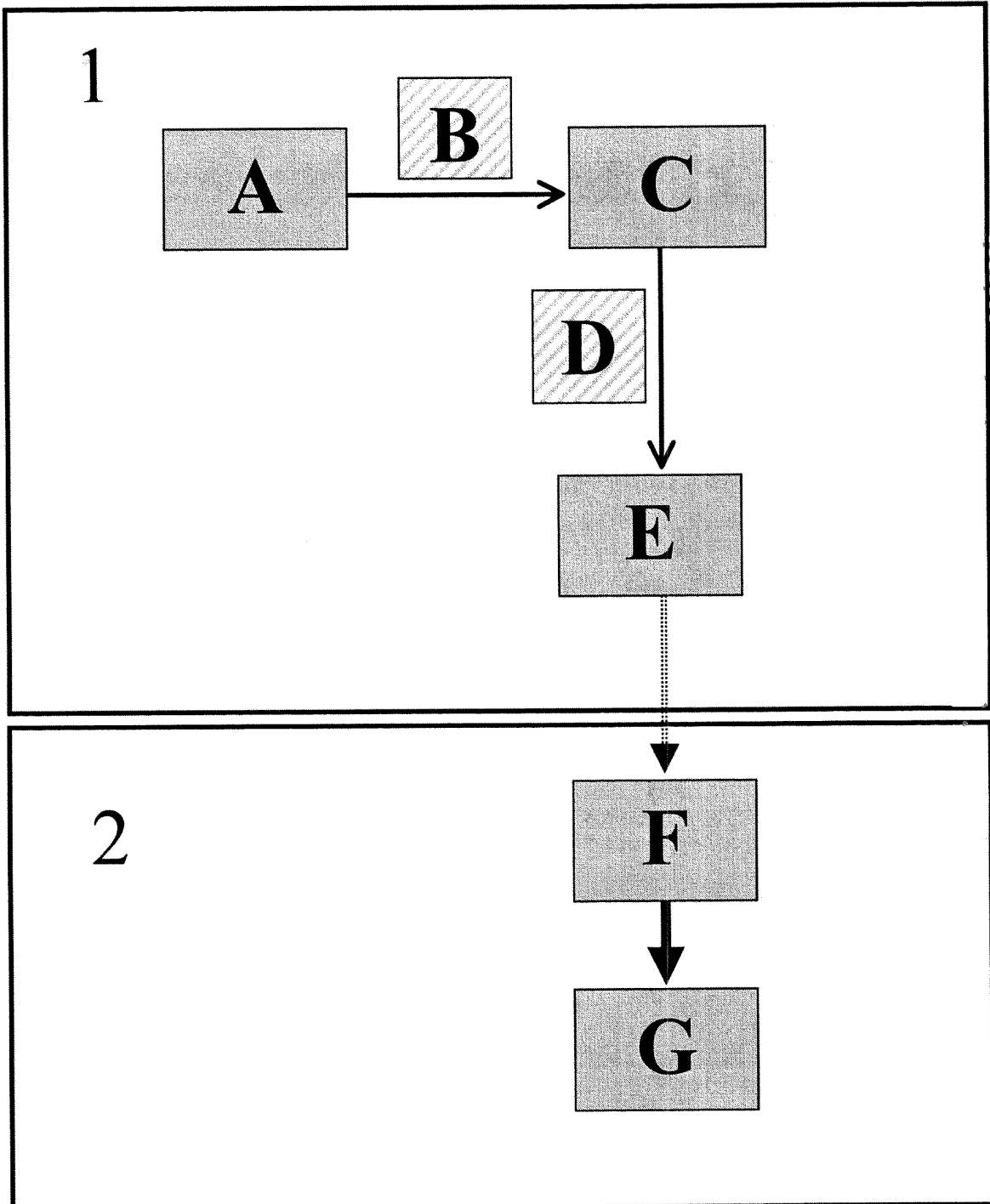
60 12. Uso del hidrógeno obtenido mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones 5-10 en la alimentación de pilas de combustible.

65 13. Uso del hidrógeno según reivindicación 11 en pilas de combustible de naturaleza polimérica.

70 14. Uso del hidrógeno según reivindicación 11 en pilas de combustible de naturaleza cerámica con reformado externo.

75 15. Uso del hidrógeno según reivindicación 11 en pilas de combustible de naturaleza cerámica con reformado interno en el ánodo.

FIGURA 1







OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 322 749

② Nº de solicitud: 200702959

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.11.2007

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LAGO, R. et al., Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO <sub>3</sub> perovskites as catalyst precursors, J. Catal., 1997, Vol. 167, págs. 198-209. Párrafos "Introduction", "Results" y "Discussion".	1-8
Y		9-11
Y	NAVARRO, R.M. et al., Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass, Chem. Reviews, 23.08.2007, Vol. 107, págs. 3952-3991. Apartados 2.2.2. y 2.2.3.	9-10
Y	WANAT, E.C. et al., Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors, J. Catal., 18.08.2005, Vol. 235, págs. 18-27.	10,11
X	CRESPIN, M. et al., The surface chemistry of some perovskite oxides, J. Catal., 1981, Vol. 69, págs. 359-370. Págs. 365-396.	1-8
X	GONZALEZ, L. et al., Surface behaviour of reduced LaCoO <sub>3</sub> as studied by TPD of CO, CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> probes and by XPS, Appl. Surf. Sci., 1988, Vol. 31, págs. 301-316. Págs. 307, 308 y 314.	1-8
X	CHINARRO, E. et al., Pilas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFCs). En: Red de pilas de combustible del CSIC, Reunión de lanzamiento, Conferencias inaugurales, [en línea], enero 2002 [recuperado el 11.02.2009], págs. 29-56. Págs. 41-43. Recuperado de Internet: URL: <a href="http://www.redpilas.csic.es/WEB/%20Baterias%20Avanzadas%20CSIC%20Universidad/libro.pdf">http://www.redpilas.csic.es/WEB/%20Baterias%20Avanzadas%20CSIC%20Universidad/libro.pdf</a>	12-15

#### 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

10.06.2009

Examinador

M. García Poza

Página

1/6



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 322 749

② Nº de solicitud: 200702959

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.11.2007

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HUANG, L. et al., Reducibility of Co <sup>3+</sup> in perovskite-type LaCoO <sub>3</sub> and promotion of copper on the reduction of Co <sup>3+</sup> in perovskite-type oxides, Appl. Surf. Sci., 02.11.2004, Vol. 243, págs. 360-375.	1-11
A	ROYER, S. et al., Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , Appl. Catal. A Gen., 19.01.2005, Vol. 282, págs. 273-284.	1-11
A	CARNEIRO, G. et al., Characterization of precursors and reactivity of LaNi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub> for the partial oxidation of methane, Catal. Today, 15.08.2005, Vol. 107-108, págs. 906-912.	1-11
A	KHARTON, V.V. et al., Methane oxidation over Fe-, Co-, Ni-, and V-containing mixed conductors, Solid State Ionics, 2005, Vol. 176, págs. 781-791.	1-11
A	KIM, J.-M. et al., Properties of oxygen permeation and partial oxidation of methane in La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3-delta</sub> (LSC)-La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> CoO <sub>3-delta</sub> (LSGF) membrane, J. Membrane Sci., 2005, Vol. 250, págs. 11-16.	1-11

#### 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

10.06.2009

Examinador

M. García Poza

Página

2/6

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J 23/83** (2006.01)

**C01B 3/40** (2006.01)

**H01M 8/00** (2006.01)

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

B01J, C01B

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.06.2009

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	9-11	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	1-8,12-15	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones		<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	1-15	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	LAGO, R., J. Catal.	1997
D02	NAVARRO, R.M., Chem. Reviews.	23.08.2007
D03	WANAT, E.C., J. Catal.	18.08.2005
D04	CRESPIN, M., J. Catal.	1981
D05	GONZALEZ, L., Appl. Surf. Sci.	1988
D06	CHINARRO, E., Red de pilas de combustible del CSIC.	2002

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un catalizador que contiene cobalto metálico, el uso de este catalizador en la producción de hidrógeno, el procedimiento de obtención de hidrógeno utilizando dicho catalizador y el uso del hidrógeno así obtenido en la alimentación de pilas de combustible.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

El documento D01 divulga el uso de perovskitas de tipo  $\text{Ln}(1-y)\text{AyMO}_3$  (donde A es un metal alcalinotérreo y M es un metal de transición) como precursores interesantes para producir óxidos de metales alcalinotérreos que contienen metales dispersados que presentan buena actividad catalítica en la oxidación parcial de metano para obtener hidrógeno (párrafo "Introduction"). La descomposición térmica a temperaturas en el rango 400-1000 °C, en atmósferas reductoras, de  $\text{LnCoO}_3$  (siendo Ln=La, Nd, Sm y Gd) da como resultado unos compuestos con partículas de cobalto metálico menores de 2 nanómetros dispersadas completamente en los óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Todos estos compuestos son más o menos catalíticamente activos para la oxidación parcial de metano para producir hidrógeno, dependiendo de la estabilidad del cobalto metálico y de las condiciones de la reacción de oxidación del metano. A temperatura de reacción de oxidación de metano de 800°C, la conversión del oxígeno es completa, atmósfera reductora, se favorece la existencia del cobalto metálico y con ello la oxidación parcial del metano produciendo hidrógeno. También a estas temperaturas de reacción el cobalto metálico dispersado por toda la red se puede sinterizar formando cristales de mayor tamaño que son más estables, con lo que aumenta la actividad catalítica del compuesto (párrafos "Results" and "Discussion").

El documento D04 divulga un compuesto obtenido a partir de la descomposición térmica a 500°C, en atmósfera reductora, de la cobaltita  $\text{LaCoO}_3$ , que comprende cobalto metálico y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . El cobalto metálico está dispersado completamente en la matriz de óxido. El compuesto así obtenido muestra actividad catalítica (págs. 365-369).

El documento D05 divulga que las cobaltitas son las perovskitas más fáciles de reducir (pág. 302). Este documento divulga un compuesto catalítico obtenido a partir de la descomposición térmica a 500°C, en atmósfera reductora, de  $\text{LaCoO}_3$ , que contiene cobalto metálico, cuya concentración aumenta con la temperatura de reducción (págs. 307, 308 y 314).

El compuesto de la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1-3 es conocido de los documentos D01, D04 y D05. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad a la vista del estado de la técnica. Las características técnicas de la invención recogidas en las reivindicaciones 4-8 son conocidas a partir de lo divulgado en el documento D01. Por lo tanto, el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad.

Las reivindicaciones 12-15 se refieren al uso del hidrógeno en la alimentación de pilas de combustible. El procedimiento de obtención de hidrógeno recogido en las reivindicaciones 8-11 no confiere al hidrógeno producido ninguna característica especial que lo distinga del hidrógeno producido por otros métodos. Es bien conocido en la técnica que el hidrógeno se utiliza en las pilas de combustible, que pueden ser de varios tipos, entre las que se incluyen, las de naturaleza polimérica, las de naturaleza cerámica con reformado externo y las de naturaleza cerámica con reformado interno en el ánodo (véase, por ejemplo, D06, págs. 41-43). Por lo tanto, el objeto de las reivindicaciones 12-15 carece de novedad.

Hoja adicional

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

El objeto de las reivindicaciones 9-11 es el procedimiento de producción de hidrógeno a partir de una mezcla de aire con propano y/o butano (reivindicación 9), una mezcla de aire y metanol (reivindicación 10) o una mezcla de aire y etanol (reivindicación 11). Es conocido en la técnica que es posible producir hidrógeno a partir de mezclas de oxígeno con propano o butano o metanol (véase, por ejemplo, D02, apartados 2.2.2. y 2.2.3.), o con metanol o etanol o propanol (véase, por ejemplo, D03), mediante oxidación parcial de estos hidrocarburos en presencia de diferentes catalizadores. Se considera que el experto en la materia utilizaría el catalizador de cobalto metálico en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , divulgado en el documento D01, en la oxidación parcial de propano o butano o metanol o etanol para tener las características del procedimiento descrito en las reivindicaciones 9-11 y tener una expectativa razonable de éxito. Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 9-11 carece de actividad inventiva.