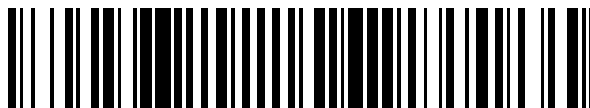


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 478**

21 Número de solicitud: 201101163

51 Int. Cl.:

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

20.10.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.05.2013

Fecha de la concesión:

04.03.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

11.03.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (50.0%)
OTRI-PABELLÓN DE BRASIL, PASEO DE LAS
DELICIAS S/N
41012 SEVILLA (Sevilla) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ODRIOZOLA GORDÓN, José Antonio;
RAMÍREZ REINA, Tomás;
CENTENO GALLEGO, Miguel Ángel;
YUBOMIROVA IVANOVA, Svetlana;
DANAIOV IDAKIEV, Vasko y
TODOROVA TABAKOVA, Tatyana**

54 Título: **CATALIZADORES DE ORO Y USO DEL MISMO PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DEL AGUA.**

57 Resumen:

La presente invención tiene por objeto un soporte para catalizador de oro, de fórmula $CeO_2 - MO_x/Al_2O_3$, donde el soporte comprende entre un 60 y un 90 % p/p de Al_2O_3 y un porcentaje de CeO_2 entre un 10 y un 40 % en p/p y dopado o no con el óxido MO_x con M seleccionado entre Fe, Zn, Co y Ni, Zr o mezcla entre ellos. La presente invención se refiere al uso del catalizador para la reacción de desplazamiento del gas del agua. Más en particular para su uso en celdas de combustible.

ES 2 402 478 B1

DESCRIPCIÓN

CATALIZADORES DE ORO Y USO DEL MISMO PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DEL AGUA

Campo de la invención

La presente invención se refiere a catalizadores de oro y su aplicación en la reacción
5 de desplazamiento del gas del agua.

Estado de la técnica

La protección del medio ambiente es uno de los principales problemas a los que se
enfrenta el mundo actual. El creciente calentamiento global del planeta ha potenciado
el interés científico en la búsqueda de nuevas fuentes de energía más respetuosas
10 con objeto de reducir la emisión de gases y sustancias nocivas al medio ambiente.

De entre todas las alternativas viables, el hidrógeno se posiciona como uno de los
combustibles más prometedores a corto plazo, ya que constituye un vector energético
limpio, renovable y altamente eficiente.

Por otro lado, durante la pasada década, la investigación ha demostrado el elevado
15 potencial de las celdas de combustible para sustituir a los motores de combustión
interna en vehículos así como para proporcionar energía a dispositivos estáticos y
portátiles, debido a su alta eficiencia energética, limpieza y versatilidad en la elección
del combustible que las alimente. Juntos el hidrógeno y las celdas de combustible
representan una aproximación radicalmente diferente y prometedora al proceso de
20 renovación energética.

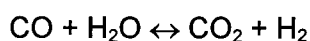
Actualmente el hidrógeno se produce fundamentalmente a partir de combustibles
fósiles mediante procesos que involucran varias etapas como son el reformado
catalítico de hidrocarburos, seguido de la reacción de desplazamiento del gas del agua
(WGSR, del inglés water gas shift reaction). El reformado en fase vapor (SR, del
25 inglés, Steam Reforming) es la manera más habitual de producir "syn gas",
especialmente si el objetivo último es la máxima producción de hidrógeno ya que el
reformado en fase vapor conduce a una relación H_2/CO de 3, que es la más alta
posible en un proceso de reformado [Ratnasamy, Chandra and Wagner, Jon P.(2009)
'Water Gas Shift Catalysis', Catalysis Reviews, 51: 3, 325 — 440].

30 Usualmente, la corriente de gas de reformado incluye H_2 , CO , CO_2 , H_2O y una
pequeña cantidad de CH_4 . Entre estos gases, el monóxido de carbono debe ser
eliminado por completo o, al menos, reducido a niveles típicamente inferiores a 50
ppm, si el catalizador anódico está basado en Pt-Ru o inferiores a 10 ppm si el ánodo

es de Pt , antes de llegar a la entrada de una celda de combustible de baja temperatura, como las celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC, del inglés polymer electrolyte membrane fuel cell) porque el monóxido de carbono envenena el catalizador anódico, degradando así el rendimiento de la pila [P. Djinovic, C. Galleti, S. Specchia, V. Specchia, *Cat. Today*. 164 (2011) 282-287].

En este contexto, debido al incremento en la demanda de hidrógeno en corrientes gaseosas que contengan niveles de CO por debajo de 10 ppm, para su implantación en celdas de combustible, la WGSR ha despertado un interés renovado en la última década. Un aspecto esencial para el desarrollo técnico-económico de las celdas de combustible, especialmente para las que operan a bajas temperaturas como las de tipo PEMFC o con aplicaciones móviles (por ejemplo en vehículos), es el diseño de catalizadores idóneos para los procesos de reformado y WGS con objeto de generar hidrógeno que sean mucho más activos y selectivos que los que se emplean actualmente a nivel industrial.

La reacción de desplazamiento del gas del agua (WGSR),



Posee una histórica y amplia trayectoria como proceso industrial de relevancia. En él, el agua en estado vapor se combina con el monóxido de carbono para producir hidrógeno y dióxido de carbono. Se trata de un proceso reversible y moderadamente exotérmico ($\Delta H^\circ = -41.2 \text{ kJ/mol}$) lo que hace que esté termodinámicamente desfavorecida a altas temperaturas. Sin embargo, desde la perspectiva cinética, el proceso catalítico es más favorable a temperaturas elevadas. Por tanto, con objeto de superar esta limitación termodinámica, manteniendo velocidades de reacción elevadas, la WGSR se desarrolla habitualmente en múltiples etapas adiabáticas. Así por ejemplo, el proceso de alta temperatura (HTS, del inglés high temperature shift) es normalmente la primera etapa con temperaturas de operación elevadas (350°C-600°C), mientras que el proceso a bajas temperaturas (LTS, del inglés low temperature shift) ocurre como una segunda etapa con un rango de temperatura comprendido entre 150°C y 300°C, intercalando una etapa intermedia de enfriamiento para obtener una conversión global elevada.

Generalmente se distinguen cuatro tipos de catalizadores para WGSR. Catalizadores a base de óxido de hierro y cromo, los cuales operan a temperaturas ligeramente elevadas (350–450°C) y se emplean por tanto en la WGS de alta temperatura (HTS). Catalizadores de óxido mixto cobre-cinc, típicamente conocidos como los

catalizadores de baja temperatura (LTS) porque se emplean a temperaturas relativamente bajas (190–250°C).

El tercer tipo de catalizadores está constituido por aquellos que operan a temperaturas intermedias (MTS medium temperature shift) entre los catalizadores de HTS y los de
5 LTS. Normalmente son catalizadores de cobre-cinc como los empleados en LTS pero modificados (habitualmente con óxido de hierro) para funcionar a temperaturas ligeramente más elevadas (275–350°C) que los catalizadores típicos de LTS.

Finalmente el cuarto tipo de catalizadores utiliza sulfuros de cobalto y molibdeno como fases activas que se emplean en corrientes gaseosas ricas en azufre.

10 En lo que concierne a los catalizadores de WGS para aplicaciones en celdas de combustible, éstos tienen que cumplir unos requisitos diferentes a los catalizadores tradicionales. El lecho catalítico debe tener un peso y un volumen reducido y ser suficientemente resistente para soportar rápidos períodos intermitentes de trabajo-
15 paro. Además el catalizador no debe necesitar ningún tipo de pretratamiento, no debe ser pirofórico y debe tolerar la oxidación cuando se expone al aire. Tanto los catalizadores de HTS como los de LTS son extremadamente pirofóricos cuando se activan (por reducción). Debido a estos problemas, actualmente, ha aumentado la investigación de catalizadores WGS basados en metales nobles para aplicaciones en celdas de combustible.

20 La solicitud de patente US2007128100 describe la aplicación de sistemas que contienen oro en la (WGSR) para la producción de hidrógeno, en concreto se refiere a la preparación de catalizadores, por ejemplo de Au sobre sulfato de zirconio.

La solicitud de patente US2008089823 se refiere al uso de catalizadores basados en oro para WGSR con objeto de obtener hidrógeno y simultáneamente describe el
25 empleo del mismo catalizador en la oxidación de CO.

La solicitud de patente internacional WO2005087656 describe la deposición de oro en compuestos con estructura pirocloro y en óxidos metálicos (cerio y/o zirconio) en los cuales al menos el 40% del oro está presente como Au³⁺.

La solicitud de patente JP20020129816 describe la preparación de catalizadores con
30 base de oro y óxido de cobre para WGSR. La solicitud de patente JP2004009011 se refiere a la preparación de catalizadores de composición arbitraria, donde al menos está presente un óxido metálico de los siguientes elementos Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, o Ce. La solicitud de patente JP2004066003 describe un catalizador para WGS

en una corriente gaseosa de reformado compuesto por oro y óxidos metálicos cuyos cationes presentan una electronegatividad Pauling en el rango de 1.0-1.4.

Descripción de la invención

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un soporte para catalizador de oro, de fórmula:



caracterizado porque el soporte comprende entre un 60 y un 90 % p/p de Al_2O_3 y un porcentaje de CeO_2 entre un 10 y un 40 % en p/p y dopado o no con el óxido MO_x con M seleccionado entre Fe, Zn, Co y Ni, Zr o mezcla entre ellos.

10 En un aspecto más en particular el soporte comprende un 80 % p/p de Al_2O_3 , y un 15 % p/p de CeO_2

En un aspecto más en particular, M es Fe.

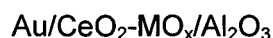
En un aspecto más en particular, MO_x es Fe_2O_3 .

En un aspecto más en particular, el Fe_2O_3 está comprendido entre 0.4- 5% p/p.

15 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador de oro que comprende el soporte descrito anteriormente.

En un aspecto más en particular, el catalizador de oro de la presente invención es para la reacción de desplazamiento del gas del agua.

En un aspecto más en particular, el catalizador de oro de la presente invención es de fórmula:



donde M es seleccionado de entre Fe, Zn, Co y Ni.

En un aspecto más en particular, el catalizador de la presente invención comprende:

- de 0.5-5 % p/p de Au, preferentemente entre 1-3.5% p/p de Au
- 25 – de 10-40% p/p de $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$, preferentemente entre 13-17.6% p/p de $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$

En un aspecto más en particular, MO_x es Fe_2O_3 . Más en particular, el Fe_2O_3 está comprendido entre 0.4-2 % p/p.

En un aspecto más en particular, el catalizador es seleccionado de entre:

- Au/CeO₂-Fe₂O₃ (0.5)/Al₂O₃ donde 0.5 describe el contenido en oxido de hiero de 0.5 % p/p.
- Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (1)/Al₂O₃ donde 1 describe el contenido en oxido de hiero de 1 % p/p.
- 5 - Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (1.5)/Al₂O₃ donde 1.5 describe el contenido en oxido de hiero de 1.5 % p/p.
- Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (2)/Al₂O₃ donde 2 describe el contenido en oxido de hiero de 2 % p/p.
-

10 En un aspecto más en particular, el catalizador comprende un tamaño medio de poro de 68-76 Å, y un volumen de poro comprendido entre 0.39-0.57 cm³/g.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la reacción de desplazamiento del gas del agua caracterizado porque utiliza un catalizador de oro de la presente invención.

15 En un aspecto más en particular, el procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre 140-350°C y una velocidad espacial de 4000 h⁻¹

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso del catalizador descrito en la presente invención, para la reacción de desplazamiento del gas del agua. Más en particular para su uso en celdas de combustible.

20 **Descripción de las figuras**

La figura 1 muestra la conversión de CO.

La figura 2 muestra la actividad catalítica de los soportes en la oxidación de CO.

La figura 3 muestra la actividad catalítica de los catalizadores de oro soportados.

25 La figura 4 muestra la actividad catalítica a baja temperatura de los catalizadores de oro soportado.

La figura 5 muestra la actividad catalítica de los catalizadores de oro en WGSR.

La figura 6 muestra la influencia del contenido en agua en la actividad catalítica a temperatura constante (250°C) y a velocidad espacial de 4000h⁻¹).

30 La figura 7 muestra la influencia de la velocidad espacial en la actividad catalítica a temperatura constante (250°C) y presión de vapor de agua de 30 KPa.

Descripción detallada de la invención

*Ejemplo 1: Preparación de catalizadores**Preparación del soporte*

Los precursores de cerio y de hierro ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, con una carga en peso total comprendida entre 0 y 20% se impregnaron en γ -alumina (Sasol) en polvo. La

5 carga de Fe_2O_3 en las capa de óxido mixto CeO_2 - Fe_2O_3 comprendieron un rango amplio (0 al 2 % en peso). La impregnación se realizó en disolución etanólica, evaporando el disolvente hasta obtener un sólido seco en un sistema rotatorio de evaporación a presión reducida y a una temperatura de 50°C. El sólido obtenido se

10 trató con una disolución de amoniacó de concentración aproximada 10 mol L⁻¹. A continuación el soporte se filtró, se secó y se calcinó a 500°C durante 4 horas.

Deposición del oro:

EL oro se depositó por el método del intercambio aniónico directo asistido por NH_3 tal y como está descrito en la bibliografía [S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Applied Catalysis A: General 267 (2004) 191–201]. Se empleó una disolución acuosa del

15 precursor de oro HAuCl_4 de concentración 10^{-4} mol L⁻¹ (pH 3.5) con objeto de obtener una carga final de oro de 2 % en peso en el sólido. El soporte se tamizó para mantener un tamaño de partícula entre 100-200 μm . La disolución de oro se calentó hasta 70°C y a continuación se adicionó el soporte. Transcurridos 20 min, se añadieron 50 ml de una disolución de amoniacó concentrado con objeto de eliminar los iones cloruros que

20 resultaron en la hidrólisis del precursor de oro. Se dejó reposar la mezcla durante 20 min, se filtró a vacío y se lavó con agua. Seguidamente la pasta se secó en estufa a 100°C toda la noche y finalmente se calcinó en aire a 300°C durante 4 h.

Ejemplo 2: Composición química y principales propiedades de textura de los sólidos preparados:

25 Las propiedades de textura se estudiaron realizando medidas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Los experimentos se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Antes de analizar, las muestras se desgasificaron a vacío durante 2 h a 150°C. El análisis elemental se llevó a cabo mediante Espectrometría de microfluorescencia de rayos X (XRMFS, del inglés X-Ray

30 microfluorescence spectrometry) en un espectrómetro EDAX Eagle III con una fuente de radiación de Rh.

La composición química y las principales propiedades de textura de los sólidos preparados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: composición química y las principales propiedades de textura de los sólidos preparados

Sólido	CeO ₂ (% p/p)	Fe ₂ O ₃ (% p/p)	Al ₂ O ₃ (% p/p)	Au(% p/p)	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño medio de poro(Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	-	-	100	-	202	74	0.5126
CeO ₂ -Al ₂ O ₃	11.09	-	88.91	-	186	69	0.4176
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	-	14.68	85.32	-	200	68	0.4694
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	17.14	0.62	82.23	-	174	72	0.4184
(0.5)/Al ₂ O ₃							
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	16.84	0.93	82.23	-	195	67	0.4122
(1)/Al ₂ O ₃							
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	15.9	1.34	82.75	-	183	73	0.4562
(1.5)/Al ₂ O ₃							
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	16.18	2.08	81.74	-	175	68	0.3879
(2)/Al ₂ O ₃							
Au/Al ₂ O ₃	-	-	98.84	1.16	217	75	0.5608
Au/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	10.84	-	87.46	1.7	197	69	0.4545
Au/ Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	-	13.55	84.54	1.91	200	70	0.4702
Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	14.09	0.44	83.64	1.83	213	74	0.5050
(0.5)/Al ₂ O ₃							
Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	16.73	0.85	80.11	2.31	258	69	0.5602
(1)/Al ₂ O ₃							
Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	12.85	1.03	84.03	2.09	195	76	0.4971
(1.5)/Al ₂ O ₃							
Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	14.28	1.42	80.93	3.37	184	69	0.4217
(2)/Al ₂ O ₃							

- 5 La composición química resultante se ajustó con bastante fidelidad a la composición química teórica. No obstante, tras la deposición del oro se perdió una parte de la capa superficial de CeO₂-Fe₂O₃ debido a las fuertes condiciones básicas empleadas en proceso de deposición de las nanopartículas de oro. En el caso del catalizador de Au/Al₂O₃ no logró el valor del 2% en peso de oro nominal, debido a que el mecanismo de adsorción del complejo de oro en este caso es diferente.

En relación a las propiedades de textura, todas las muestras se correspondieron con materiales mesoporosos con tamaños de poro alrededor de 70 Å y una superficie específica aproximada de 200 m² g⁻¹.

Ejemplo 3: Oxidación de CO

- 15 Antes de llevar a cabo el proceso WGS todos los sólidos (soportes y catalizadores de oro soportados) se probaron en la reacción de oxidación total de CO. Para ello, las medidas de actividad se realizaron en un reactor de vidrio convencional con forma de U a presión atmosférica. La forma de proceder experimentalmente se detalla en trabajos anteriores [F. Romero-Sarria, A. Penkova, L.M. Martínez T., M.A. Centeno, K.

Hadjiivanov, J.A. Odriozola, Appl. Catal. B: Env. 84 (2008) 119–124. G. Carriazo, L. M. T. Martinez, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno, Appl. Cat. B: Environ. 72 (2007) 72 157-165.]. La muestra (80 mg) se situó en el reactor y se sometió a un flujo reactivo de 42 mL min⁻¹ compuesto por 3.4% CO and 21% O₂ y He como diluyente. La composición en las corrientes de entrada y salida al reactor se analizó con un equipo Balzers Omnistar Bentctop mass spectrometer con capacidad para realizar análisis cuantitativos. Los catalizadores se mantuvieron en el flujo de reacción durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación el sistema se calentó hasta 300°C (con rampa de 5°C/min) y se estabilizó a esta temperatura durante 30 min. El reactor vacío (sin muestra) no mostraba actividad catalítica bajo estas condiciones. Todas las muestras se probaron tras someterse al tratamiento de activación descrito.

La tabla 4 muestra la actividad catalítica de los soportes y de los catalizadores de oro comparada en términos de T₉₀ (temperatura a la que se alcanza 90% de conversión).

15 **Tabla 4:** valores de T₉₀ para los soportes y de los catalizadores de oro:

Soporte	T ₉₀	Catalizador de oro	T ₉₀
Al ₂ O ₃	>400°C	Au/Al ₂ O ₃	164°C
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	>400°C	Au/ CeO ₂ /Al ₂ O ₃	<25°C
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	305°C	Au/ Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	<25°C
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (0.5)/Al ₂ O ₃	323°C	Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (0.5)/Al ₂ O ₃	<25°C
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (1)/Al ₂ O ₃	283°C	Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (1)/Al ₂ O ₃	<25°C
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (1.5)/Al ₂ O ₃	330°C	Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (1.5)/Al ₂ O ₃	<25°C
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (2)/Al ₂ O ₃	280°C	Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (2)/Al ₂ O ₃	<25°C

La gamma alúmina mostró una baja actividad en el rango de temperaturas en que transcurrió la reacción de oxidación. La impregnación de CeO₂ puro en la alúmina mejoró su actividad catalítica de manera significativa, aunque sin llegar a conversión total. Sin embargo la presencia de Fe₂O₃ en la capa superficial originó conversión completa de CO en el rango de temperaturas estudiado (25-400°C).

La adición de oro cambió radicalmente la actividad catalítica en el proceso de oxidación de CO (Figura 3). A excepción del catalizador Au/Al₂O₃ todos los sistemas

mostraron prácticamente conversión completa de CO a temperatura ambiente. El caso del sistema Au/Al₂O₃ fue particular observándose una ruptura en la tendencia en un rango de temperatura comprendido entre 80 y 120°C lo que dio lugar a curva doblemente sigmoïdal característica de estos sistemas.

- 5 Para estudiar en detalle el comportamiento de los catalizadores en función del contenido de Fe se llevó a cabo la misma reacción a temperaturas inferiores a 0°C. Para ello el reactor se sumergió en una mezcla de nitrógeno líquido y acetona que se dejó evolucionar hasta temperatura ambiente. La *Figura 4* muestra los resultados de este experimento.
- 10 En general, el aumento del contenido de óxido de hierro incrementó la actividad catalítica de las muestras, a excepción del sistema Au/CeFe1.5. La tabla 5 muestra la actividad en términos de T₅₀, temperatura a la que se alcanza el 50% de la conversión. Por tanto la mejora de la actividad fue debida fundamentalmente al aumento de la dispersión de las partículas de oro en presencia del óxido dopante. No obstante, no
- 15 debe excluirse el hecho de que la presencia del óxido de hierro promoviera el intercambio de oxígeno con la fase gaseosa especialmente a baja temperatura.

La curva *light-off* del sistema Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (2)/Al₂O₃ parece ser ligeramente diferente a las del resto de catalizadores. En ella se observó un bloqueo en la conversión de CO a muy baja temperatura y una rapidísima recuperación de la

20 actividad en un rango de temperaturas pequeño. Debe tenerse en cuenta que esta muestra presentó un contenido de oro superior al resto de sistemas, lo que explicaría que presente una velocidad de reacción superior a las del resto de sistemas.

Tabla 5. Actividad catalítica en término de T₅₀ de los sistemas de oro

CATALIZADOR BASADO EN Au	T ₅₀
Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (0.5)/Al ₂ O ₃	-10°C
Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (1)/Al ₂ O ₃	-24°C
Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (1.5)/Al ₂ O ₃	-13°C
Au/ CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ (2)/Al ₂ O ₃	-31°C

25 *Ejemplo 4: Actividad de desplazamiento del gas del agua*

La reacción de desplazamiento del gas del agua se realizó en un reactor de flujo a presión y en un rango de temperaturas comprendido entre 140 y 350 °C. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: volumen de lecho catalítico 0.5 cm³,

velocidad espacial 4000 h^{-1} , presión parcial de vapor de agua 31.1 kPa y la mezcla gaseosa de reacción estaba compuesta por un $4.494 \text{ vol.}\%$ de CO en argón. La cantidad de CO y CO_2 se analizó mediante equipos analizadores de gases "URAS-3G" y "URAS- 2T" (Hartmann & Braun AG) y la actividad catalítica se expresó en % de conversión de CO.

La figura 5 muestra la actividad catalítica de los catalizadores de oro en WGSR.

El catalizador soportado en alumina muestra una baja actividad en WGSR [50]. La adición de CeO_2 y de Fe_2O_3 mejora la actividad de los catalizadores de oro, lo que puede ser debido a un aumento en el número de sitios de nucleación. Dichos sitios de nucleación provocan un aumento en la dispersión de las partículas de oro, lo que se traduce en un aumento del número de sitios activos y una consecuente mejora de la actividad.

Por otro lado, los sistemas mixtos se ven influenciados positivamente con el aumento del contenido de hierro que puede ser debido no exclusivamente al aumento de los sitios de nucleación si no adicionalmente a la expansión de la interfase metal-soporte impulsada por la presencia del óxido de hierro. Dicha interfase estabiliza a las partículas de oro con una configuración electrónica distinta favorable en términos de actividad catalítica.

La figura 6 muestra la influencia de la presión parcial del agua, estudiada a temperatura (250°C) y velocidad espacial (4000h^{-1}) constante. Independientemente de la cantidad de hierro no se observa un efecto significativo de la velocidad espacial en la actividad catalítica de lo que se deduce que el agua puede participar en el proceso en un amplio rango de concentraciones. La conversión más alta de CO se obtuvo con una presión parcial de agua de 30 kPa .

La figura 7 muestra el efecto de la velocidad espacial en la actividad catalítica a una temperatura (250°C) y una presión parcial de agua (30kPa) constante. Como tendencia general independientemente del tipo de catalizador, la conversión de CO disminuye al aumentar la velocidad espacial (es decir al disminuir el tiempo de residencia).

30

REIVINDICACIONES

1. Soporte para catalizador de oro, de fórmula:

5



caracterizado porque el soporte comprende entre 60 - 90 % p/p de Al_2O_3 y entre 10-40% en p/p de CeO_2 y MO_x con M seleccionado entre Fe, Zn, Co y Ni, Zr o mezcla entre ellos.

2. Soporte para catalizador según la reivindicación 1 donde M es Fe.

10 3. Soporte para catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde MO_x es Fe_2O_3 .

4. Soporte para catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el Fe_2O_3 está comprendido entre 0.4-2 % p/p.

15 5. Catalizador de oro que comprende un soporte según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

6. Catalizador de oro según la reivindicación 5 para la reacción de desplazamiento del gas del agua.

7. Catalizador de oro según cualquiera de las reivindicaciones 5-6 de fórmula:



20 donde M es seleccionado de entre Fe, Zn, Co y Ni.

8. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, caracterizado porque comprende:

- de 1-3.5 % p/p de Au
- de 13-17.6% p/p de CeO_2MO_x

25 9. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5-8 donde MO_x es Fe_2O_3 .

10. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5-9 donde el Fe_2O_3 está comprendido entre 0.4-2 % p/p.

11. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5-10, donde el catalizador es seleccionado de entre:

- Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (0.5)/Al₂O₃
 - Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (1)/Al₂O₃
 - Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (1.5)/Al₂O₃
 - Au/ CeO₂-Fe₂O₃ (2)/Al₂O₃
- 5 12. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5-11 caracterizado porque el catalizador comprende un tamaño medio de poro de 68-76 Å, y un volumen de poro comprendido entre 0.39-0.57 cm³/g.
13. Procedimiento para la reacción de desplazamiento del gas del agua caracterizado porque utiliza un catalizador de oro según cualquiera de las reivindicaciones 5-12.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 13 caracterizado porque dicho procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre 140-350°C y una velocidad espacial de 4000h⁻¹
15. Uso del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 5-12, para la reacción de desplazamiento del gas del agua.
- 15 16. Uso según la reivindicación 15, en procesadores de combustible acoplados a celdas de combustible.

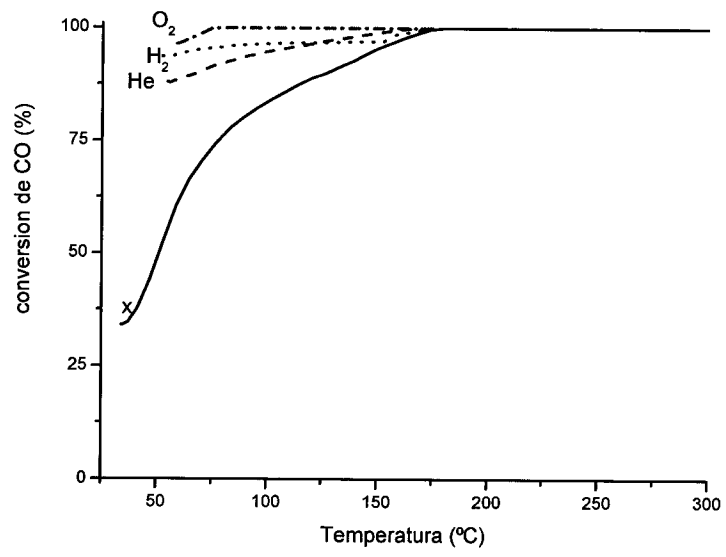


Figura 1

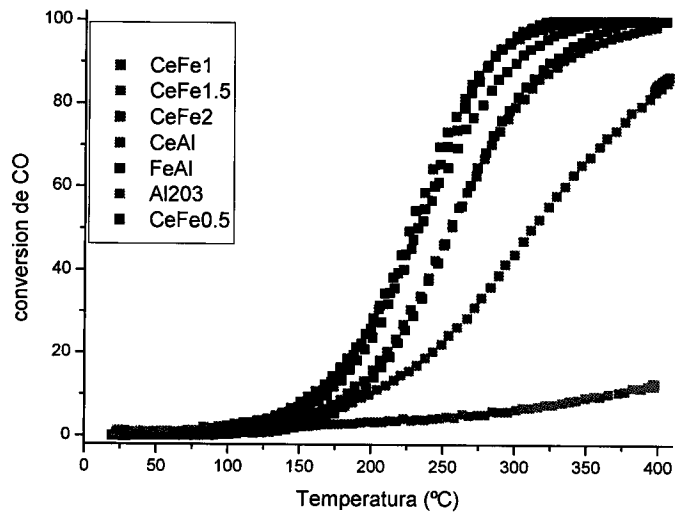


Figura 2

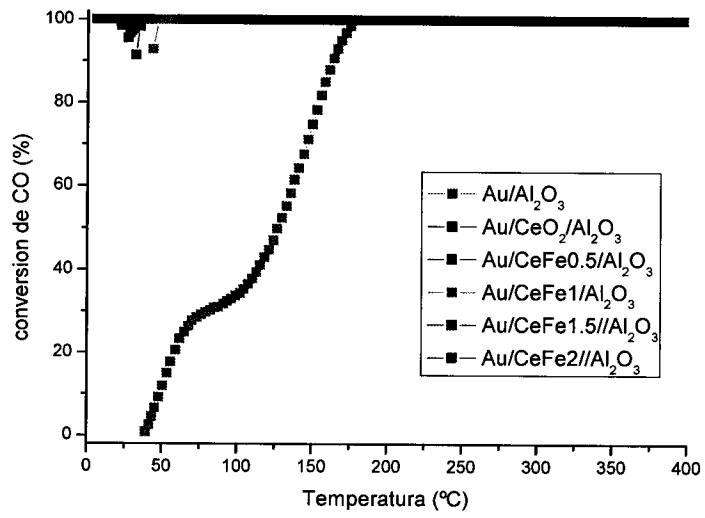


Figura 3

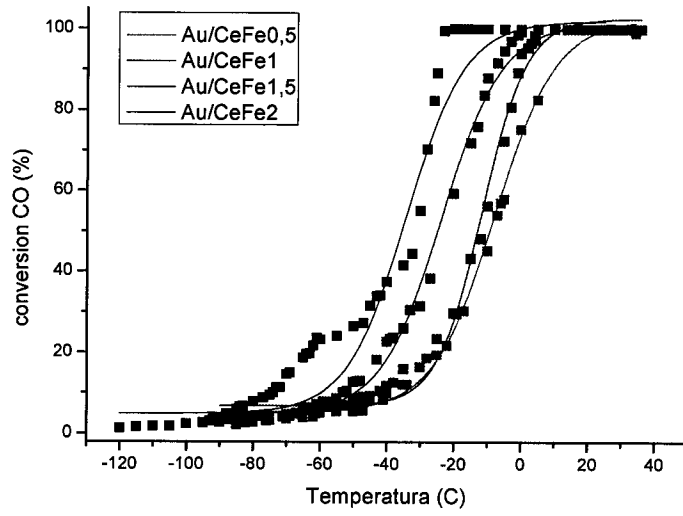


Figura 4

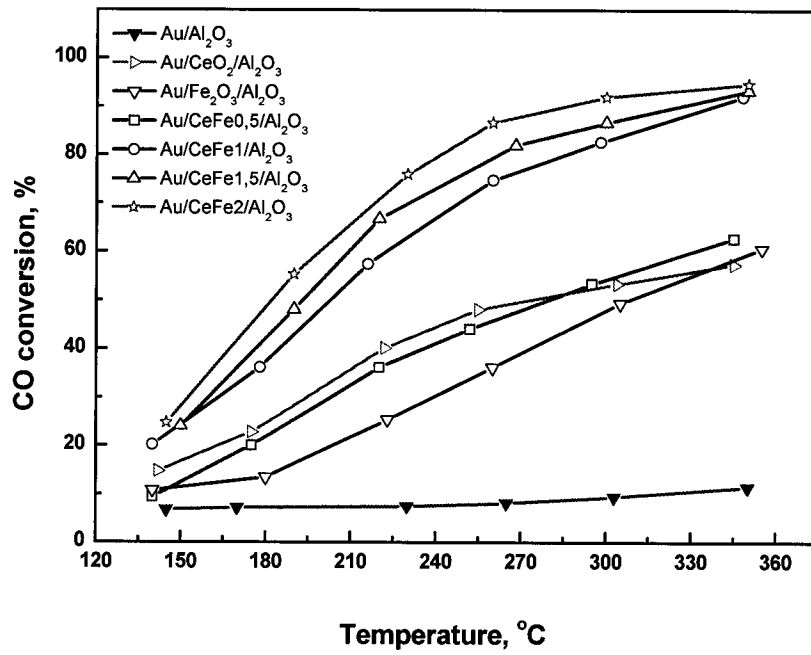


Figura 5

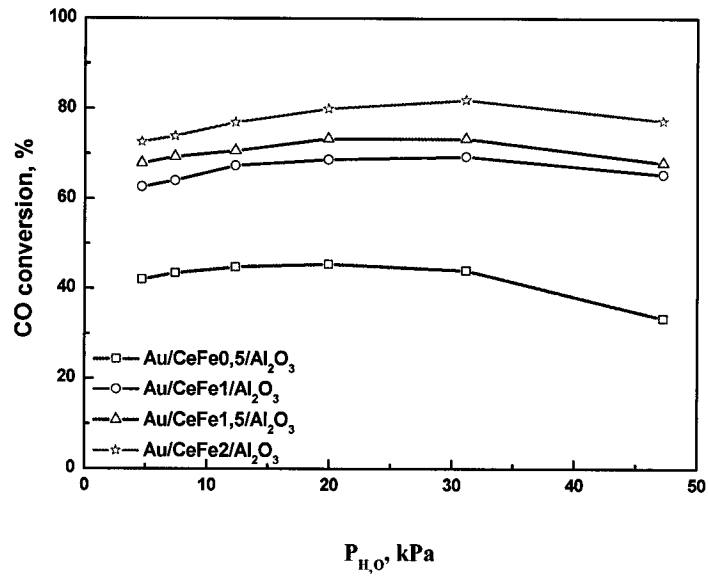


Figura 6

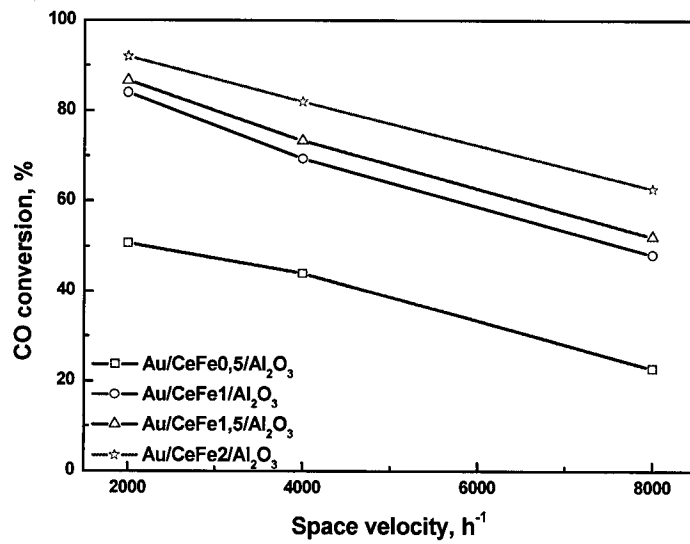


Figura 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201101163

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.10.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2009232728 A1 (WAGNER JON P. et al.) 17.09.2009, ejemplos; párrafos [0021]-[0026].	1
X	KRIVENTSOV, V.V. et al. XAFS study of a Au/Al ₂ O ₃ catalytic nanosystem doped by Ce and Ce-Zr oxides. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2009, Vol. 603, pp 185-187. Ver experimental.	1
A	ZHEN MA, et al. Performance of Au/M _x O _y /TiO ₂ Catalysts in Water-Gas Shift Reaction. Catalysis Letters, 2010, Vol. 136, N°s 1-2, pp. 83-91. Ver resumen.	1-16
A	US 2007179053 A1 (LEE HYUN-CHUL et al.) 02.08.2007, ejemplos.	1-16

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 n°:

Fecha de realización del informe
19.10.2012

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/52 (2006.01)

B01J21/04 (2006.01)

B01J23/10 (2006.01)

B01J32/00 (2006.01)

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

B01J

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, HCAPLUS, REGISTRY

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-16	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-16	SI
	Reivindicaciones 1	NO

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 se publica.

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	US 2009232728 A1 (WAGNER JON P et al.)	17.09.2009
D02	KRIVENTSOV, V.V. et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2009, Vol. 603, pp 185-187.	2009

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 invención es un soporte de $(\text{CeO}_2\text{-MO}_x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M= Fe, Zn, Co, Ni y Zr) para un catalizador de oro, el catalizador de oro, el procedimiento para llevar a cabo la reacción de desplazamiento del gas de agua con dicho catalizador y su uso en este proceso así como en procesadores de combustibles acoplados con pilas de combustible.

El documento D01 divulga un soporte de catalizador de ceria/circona con un comportamiento mejorado por el uso de alúmina como componente adicional del soporte (Ejemplos). Este soporte es utilizado como componente de un catalizador de renio para la reacción de desplazamiento del gas de agua (párrafos [0021]-[0026]).

En vista a lo divulgado en D01, la reivindicación 1 carece de novedad (Art. 6.1. LP).

El documento D02 divulga un catalizador de oro depositado sobre un soporte de alúmina dopado con un óxido mixto de cerio y circonio (30%) (Experimental).

Por lo tanto, la reivindicación 1 no es nueva a la vista de lo divulgado en el documento D02 (Art. 6.1. LP).

En relación a las reivindicaciones 2 a 16, ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga ni sugiere al experto en la materia a un catalizador de oro con un soporte de un óxido mixto de ceria y óxido de hierro, cinc, cobalto o níquel, combinado con alúmina.

Por lo tanto, las reivindicaciones 2 a 16 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 de la LP.