(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional

(43) Data de Publicação Internacional
15 de Dezembro de 2016 (15.12.2016) WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2016/197211 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes :
B01J 23/42 (2006.01) *C01B 3/16* (2006.01)
B01J 23/648 (2006.01) *C10K 3/04* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2015/000086

(22) Data do Depósito Internacional :
12 de Junho de 2015 (12.06.2015)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(71) Requerentes : **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile n°. 65, Centro, CEP-20035-900 Rio de Janeiro, RJ (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE - UFF** [BR/BR]; Rua Miguel de Frias, 9, Icaraí, CEP-24220-008 Niterói, RJ (BR).

(72) Inventores; e
(71) Requerentes : **DE PAULA CABRAL SILVA, Ludmila** [BA/BA]; Rua Tiradentes, 108/1006, BI A, Ingá, CEP-24210-510 Niterói, RJ (BR). **TERRA DE ALMEIDA, Luis, Eduardo** [BR/BR]; Rua Alberto Soares, 10/502, Centro, CEP-26255-010 Nova Iguaçu, RJ (BR). **DA SILVEIRA LOMBA SANT'ANA, Ana, Carla** [BR/BR]; Rua Dr. Mario Viana, 747, casa 22, Santa Rosa, CEP-24241-001 Niterói, RJ (BR).

(72) Inventores; e
(71) Requerentes *(para US únicamente)* : **BARBOZA PASSOS, Fabio** [BR/BR]; Av. Maracanã, 713/502, Tijuca, CEP-20551-144 Rio de Janeiro, RJ (BR). **PASSOS DE SOUZA, Vivian** [BR/BR]; Rua São Francisco de Assis, 300/302, Recreio dos Bandeirantes, CEP-22790-530 Rio de Janeiro, RJ (BR). **ANDRADE RODRIGUES, Maíra** [BR/BR]; RuAvenida Maracanã, 667/504, BI 1, Tijuca, CEP-20550-144 Rio de Janeiro, RJ (BR). **DE ALMEIDA DUMANI DOS SANTOS, Amanda** [BR/BR]; Rua Florianópolis 885/106, BI 4, Praça Seca, CEP-21321-052 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(74) Mandatário : **FERNANDO DE CASTRO SÁ**; Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras, Avenida Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, CEP-21941-915 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(Continua na página seguinte)

(54) Title : SULPHUR-TOLERANT CATALYST FOR USE IN WATER-GAS SHIFT REACTIONS, AND WATER-GAS SHIFT PROCESS

(54) Título : CATALISADOR TOLERANTE A ENXOFRE PARA USO EM REAÇÕES DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA, E, PROCESSO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

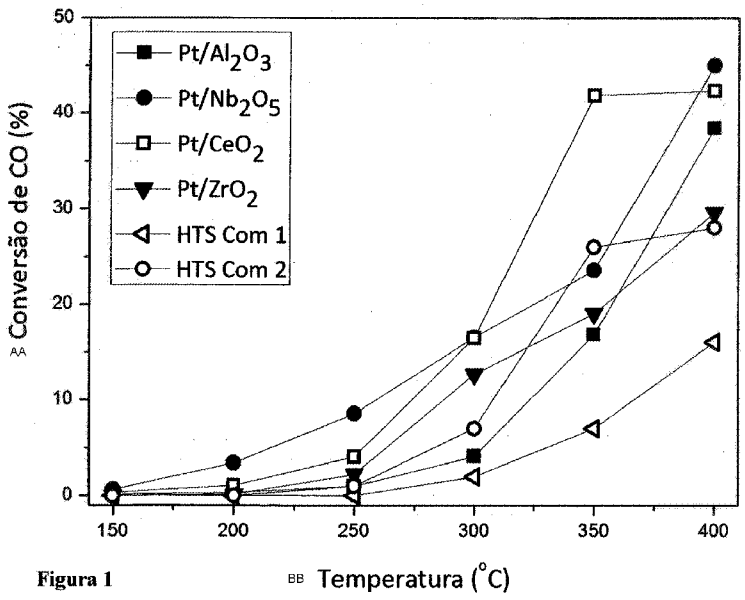


Figura 1

AA CO conversion (%)
BB Temperature (°C)

(57) Abstract : The present invention describe platinum catalysts supported on niobium oxide (Nb_2O_5) for use in water-gas shift reactions (WGSR). These catalysts are sulphur-tolerant and hence suitable for processes in which this component is continuously or intermittently present in the supply. The present invention also relates to a water-gas shift method using this catalyst.

(57) Resumo : A presente invenção descreve catalisadores de platina suportada em óxido de nióbio (Nb_2O_5) aplicáveis a utilização nas reações de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift reaction* - WGSR). Os ditos catalisadores apresentam tolerância ao enxofre, sendo, portanto, adequados para os processos em que esse componente pode ser observado na alimentação, de forma contínua ou intermitente. A presente invenção também está relacionada a um processo de deslocamento gás-água utilizando tal catalisador.

WO 2016/197211 A1

(81) **Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17 :

— *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

"CATALISADOR TOLERANTE A ENXOFRE PARA USO EM REAÇÕES DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA, E, PROCESSO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA"

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção está relacionada à catalisadores tolerantes a enxofre, e mais especificamente à catalisadores de platina suportada em óxido de nióbio (Nb_2O_5). A presente invenção sugere o uso deste catalisador nas reações de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift reaction* - WGSR) em que concentrações de enxofre podem ser observadas de modo contínuo ou intermitente.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Atualmente, o método mais comum para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, principalmente o gás natural, cujo principal componente é o metano (CH_4) e cujo produto é uma mistura tradicionalmente chamada de gás de síntese. A composição do gás de síntese é basicamente monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e, em alguns casos, dióxido de carbono (CO_2), sendo que a razão entre o CO e H_2 varia de acordo com as condições de reação, a matéria-prima e a composição do catalisador.

[0003] O processo de reforma a vapor passa por uma primeira etapa que corresponde à purificação da matéria-prima, a qual é necessária para reduzir a concentração de compostos contendo enxofre e cloretos principalmente. Para essa etapa, são empregados catalisadores de hidrodessulfurização (como Co-MoS ou NiMoS) e, posteriormente, é realizada a adsorção do H_2S sob óxido de zinco. Na etapa seguinte, ocorre a reação de reforma a vapor propriamente dita, onde há a reação de um hidrocarboneto (HC) com o vapor de água em uma faixa de temperatura entre 750 e 1.000°C, a aproximadamente 30 bar (3 MPa). Tipicamente,

são empregados catalisadores de níquel suportado em alumina, sílica ou aluminato de cálcio, produzindo assim o gás de síntese. Por fim, é realizada uma terceira etapa, tradicionalmente utilizada para ampliar a produção de hidrogênio, a reação de WGS, que consiste na reação catalítica entre o monóxido de carbono, contido no gás de síntese, com o vapor de água, sendo esta uma etapa chave para diversos processos que requerem hidrogênio.

[0004] As reações genéricas da reforma a vapor de um hidrocarboneto e da reação de WGS estão apresentadas abaixo, indicadas como (1) e (2), respectivamente:

$$C_mH_n + mH_2O \longrightarrow mCO + (m + \tfrac{1}{2}n)H_2 \quad (1) \qquad \Delta H = \text{dependente do HC endotérmico}$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (2) \qquad \Delta H = -41{,}1\ KJ.mol^{-1}$$

[0005] A reação de WGS pode ser efetuada em duas etapas tradicionalmente: uma a baixas temperaturas (na faixa de 200 a 250°C), denominada *Low Temperature Shift* (LTS), e outra em temperaturas mais elevadas, na faixa entre 310 a 450°C, denominada *High Temperature Shift* (HTS).

[0006] Sob a perspectiva termodinâmica, a eficiência da reação de *shift* é maximizada em temperaturas baixas, alta concentração de água e baixa concentração de hidrogênio. No entanto, sob certas condições, os catalisadores atualmente existentes são cineticamente limitados nas baixas temperaturas necessárias para alta conversão de CO. Quando o reator opera em alta temperatura, a cinética da reação é favorecida e o volume de catalisador pode ser minimizado. Assim, em uma das configurações,o primeiro estágio da reação é um conversor de alta temperatura seguido de um conversor de baixa temperatura. A etapa em alta temperatura é usualmente realizada em uma faixa que varia de 310-

450°C, empregando-se um catalisador de óxido de Fe-Cr a uma pressão total que vai de 10 a 60 bar (1 a 6 MPa). Sob condições normais de operação, a temperatura no leito conversor cresce continuamente, podendo atingir 500°C. Entre temperaturas que variam de 400°C a 500°C, o teor de CO no efluente da primeira etapa pode ser diminuído em um conversor industrial para 4% ou menos. A reação de *shift* em altas temperaturas emprega catalisadores baseados em ferro devido à sua excelente estabilidade térmica, resistência a envenenamento e boa seletividade. No entanto, os catalisadores existentes ainda apresentam muitas desvantagens como a baixa atividade e a sensibilidade ao ar, o que implica a realização do processo em temperaturas elevadas ou a utilização de reatores de grande volume. Embora o óxido de cromo seja usado como estabilizador dos catalisadores de alta temperatura, deseja-se substituí-lo devido às preocupações ambientais relacionadas ao mesmo.

[0007] A etapa em temperatura baixa é conduzida a 200-250°C, cujo catalisador mais usado industrialmente é o $Cu/ZnO/Al_2O_3$. A pressão não ultrapassa 40 bar (4 MPa), exceto em algumas aplicações especiais, que pode chegar a 60 bar (6 MPa). A concentração do monóxido de carbono nesta etapa depende do desempenho da anterior, podendo variar de 1 a 5%. As temperaturas de saída podem atingir 280°C e o CO é reduzido a quantidades inferiores a 0,5%.

[0008] Em uma configuração diferente, onde se deseja operar com uma quantidade de vapor menor do que a usada na configuração tradicional, tem-se antes do reformador um pré-reformador, e ao invés de HTS e LTS, um catalisador de MTS (*Medium Temperature Shift*) ou *Shift* de Média Temperatura. Essa etapa de média temperatura é realizada tipicamente com uma temperatura de entrada de 200ºC e uma temperatura de saída de 330ºC, empregando um catalisador de óxidos de

Cu-Zn-Al ou Cu-Zn-Cr. Esse catalisador é mais suscetível ao envenenamento por enxofre e cloretos e à desativação térmica por sinterização.

[0009] Outra forma de se obter o gás de síntese para a produção de hidrogênio é através da gaseificação das frações pesadas do petróleo. A necessidade de um melhor aproveitamento destas correntes faz da gaseificação uma alternativa tecnológica interessante. Essas frações pesadas, como óleo combustível residual e coque, possuem menor valor agregado e, além disso, legislações ambientais mais rígidas tendem a reduzir o mercado para estes produtos.

[00010] A gaseificação de resíduos de refinaria apresenta particularidades quando comparada à gaseificação de carvão e diversos estudos vêm sendo realizados para desenvolver tecnologias adequadas. O gás de síntese de baixo custo, obtido como produto intermediário, pode ser utilizado para a produção de hidrogênio, de metano e de outros compostos. Adicionalmente, avanços em tecnologias de ciclo combinado permitem que as refinarias também sejam produtoras de energia elétrica. O gás de síntese produzido pela gaseificação apresenta uma razão CO/H_2 muito alta, de forma que, novamente, ainda que o mesmo seja utilizado para a produção de outros produtos diferentes do hidrogênio, a razão CO/H_2 deve ser ajustada utilizando-se a reação de deslocamento gás-água.

[00011] No entanto, o petróleo pesado e, consequentemente, o gás de síntese oriundo da gaseificação possui altas concentrações de enxofre. Mesmo que ele seja submetido a processos de dessulfurização, a remoção dessa impureza pode ser incompleta, podendo ainda haver concentrações de sulfeto de hidrogênio (H_2S) da ordem de 100 ppm.

[00012] O enxofre é um poluente ambiental preocupante, além de

atuar como um veneno para catalisadores que são frequentemente empregados nas reações de WGS, como de Fe-Cr e Cu-Zn. O enxofre pode se ligar fortemente aos metais de transição, mesmo em concentrações de fases gasosas extremamente baixas, devido à sua estrutura eletrônica, podendo influenciar o catalisador por adsorção tanto física quanto química. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode ser adsorvido na superfície do catalisador, se dissociando em HS^- e H^+, com a possibilidade de futura dissociação em S^{2-}.

[00013] A ligação coordenada entre moléculas de H_2S é outro tipo de adsorção física. Essas interações podem bloquear ou inibir sítios ativos para reações catalíticas e levar à perda de atividade. Já a quimissorção de enxofre ocorre através de vários sítios de coordenação, o que pode induzir a reconstrução da superfície do metal. Esse rearranjo de superfície é particularmente prejudicial a reações sensíveis à superfície.

[00014] Há extensos estudos sobre envenenamento de metais por enxofre. Sua influência no desempenho do catalisador já foi amplamente estudada em diferentes sistemas catalíticos, como em reações de hidrogenólise, hidrogenação, reforma a vapor e síntese de Fischer-Tropsch. No entanto, há poucos estudos na literatura sobre os efeitos do sulfeto de hidrogênio (H_2S) na reação de *shift*. Embora catalisadores resistentes a enxofre na reação de *shift* tenham sido desenvolvidos para conversão de gases advindos do carvão ou óleo cru contendo o contaminante, esses catalisadores (baseados em molibdênio) são funcionais somente quando há certa quantidade (>1%) de H_2S presente na alimentação para sustentar os sítios ativos, além de serem menos ativos. Essa limitação implica em pesquisas para encontrar catalisadores que sejam ativos tanto em alimentações contendo pouca quantidade de enxofre (<1000ppm) como em alimentações livres do mesmo.

[00015] Os catalisadores de metais nobres têm se mostrado como alternativas atraentes para a reação de WGSR, uma vez que são mais ativos que o de Fe-Cr e, em geral, mais tolerantes ao envenenamento por enxofre. O uso da platina para preparo de catalisadores tem sido recentemente relatado na literatura e notou-se certa tolerância desse metal à presença do enxofre, que pode ser explicada pela baixa estabilidade da ligação entre o enxofre e a platina. Contudo, a interação do suporte com o enxofre, causando a desativação do catalisador, também é fator determinante a ser observado no rendimento da reação.

[00016] Para evitar a desativação dos catalisadores pelo enxofre, diversos estudos sobre o comportamento de diferentes catalisadores na presença deste contaminante têm sido relatados.

[00017] Neste sentido, o documento US2003/0154655 revela um processo para converter monóxido de carbono e água vindos de uma corrente oriunda da reação de reforma a vapor ou oxidação parcial de hidrocarbonetos, em dióxido de carbono e hidrogênio, compreendendo uma reação de deslocamento gás-água conduzida na presença de platina suportada em óxido de zircônio. Um catalisador de 0,5% Pt/ZrO_2 foi analisado nos exemplos apresentados para avaliação do comportamento frente a potenciais fatores de envenenamento, dentre eles o enxofre. Conforme descrição neste documento, a adição de H_2S à corrente de entrada causa uma reação transitória que é rapidamente superada, com estabilização do sistema e manutenção da atividade. Quando o H_2S é removido da corrente, o sistema novamente se estabiliza no nível de atividade original.

[00018] O documento CN102039126A também revela um catalisador para reações de deslocamento gás-água, mas compreendendo platina sobre um suporte de óxido de alumínio ou óxido de cério, para uso

em gases de síntese contendo enxofre, na concentração de 1-100 ppm. Os catalisadores reivindicados mostraram-se tolerantes ao enxofre, mantendo elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade. Com isso, a invenção pleiteada neste documento sugere que o processo de dessulfurização da alimentação pode ser dispensado, resultando em redução de custo e energia.

[00019] Já no documento de Liu, B, *et al.* intitulado *"Sour water-gas shift reaction over Pt/CeO_2 catalysts"* (CATALYSIS TODAY, 171 (1): 304-311, AUG 10, 2011) os autores avaliaram o efeito de H_2S na concentração de 20 ppm na atividade catalítica de um catalisador de Pt/CeO_2 empregado em reações de deslocamento gás-água a elevadas temperaturas, concluindo que a temperatura e o teor de Pt apresentam grande influência no comportamento do mesmo. O efeito do H_2S na conversão do CO é reduzido com o aumento da temperatura na faixa de 573-723K (300-500°C) e também com o aumento do teor de Pt. Segundo os resultados, um catalisador de Pt/CeO_2 contendo Pt a 1% em peso apresenta excelente estabilidade durante um teste de 300h de duração a 673K (400°C) na presença de uma alimentação contaminada com H_2S.

[00020] Deste modo, pode-se concluir que a tolerância dos catalisadores de Pt suportados em CeO_2, ZrO_2 ou Al_2O_3 à contaminação por enxofre foi já avaliada pelo estado da técnica. Contudo, o estado da técnica é silente com respeito ao comportamento do catalisador de Pt suportada em Nb_2O_5 em reações de deslocamento gás-água, em que seja observada a presença de enxofre de forma esporádica ou contínua.

[00021] O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água que, quando na forma hidratada, é comumente chamado de ácido nióbico ou nióbia. Ele possui sítios ácidos de Lewis e Brønsted, além de exibir uma força ácida consideravelmente alta

(indicador de acidez de Hammet $H_0 \leq -5,6$, equivalente à força do ácido sulfúrico 70%), mesmo na presença de vapor d´água. Apresenta também propriedades catalíticas interessantes, principalmente em reações catalisadas por ácidos, como desidratação de álcoois, esterificação, eterificação e desalquilação de alquilbenzenos.

[00022] Não há relatos no estado da técnica que antecipem o uso de um catalisador à base de Nb_2O_5 nas condições sugeridas e para o propósito indicado pela presente invenção. Os inventores encontraram melhores resultados nos experimentos realizados quando o catalisador de Pt/Nb_2O_5 foi empregado, indicando grande tolerância ao enxofre, sem sinais de desativação por envenenamento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00023] A presente invenção está relacionada à catalisadores de platina suportada em óxido de nióbio (Nb_2O_5) e ao seu uso nas reações de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift reaction* - WGSR), em condições nas quais pode ser observada a presença contínua ou intermitente de enxofre na alimentação.

[00024] Um primeiro objetivo da presente invenção é proporcionar catalisadores de Pt/Nb_2O_5 para as reações de deslocamento gás-agua que sejam mais ativos que os disponíveis atualmente e com maior tolerância ao enxofre, sendo, portanto, adequados para os processos em que o enxofre pode ser observado na alimentação de forma contínua ou intermitente.

[00025] Um segundo objetivo da presente invenção é prover um processo de deslocamento gás-água que utilize catalisadores tolerantes a enxofre, neste caso, catalisadores de Pt/Nb_2O_5, de modo a aumentar a eficiência da reação e reduzir a necessidade de paradas das unidades operacionais, seja para recuperação ou para troca dos leitos de

catalisadores devido à perda de atividade com a presença de enxofre.

[00026] De forma a alcançar os objetivos acima descritos, a presente invenção busca empregar catalisadores de platina suportada em Nb_2O_5 em reações de deslocamento gás-água em todas as tecnologias em que esta reação é usada, como reforma a vapor, oxidação parcial e gaseificação catalítica.

[00027] Suas características de alta atividade e tolerância ao envenenamento por enxofre tornam o catalisador de Pt/Nb_2O_5 superior aos catalisadores comerciais na mesma condição de operação. A maior atividade inicial permite maior tempo de operação da unidade, enquanto que a tolerância elevada ao enxofre aumenta a confiabilidade operacional e propicia maior tempo de vida dos catalisadores posteriormente empregados em diversos processos industriais subsequentes, como na síntese de amônia e reações de hidrogenação, pois os mesmos são usualmente desativados ou têm sua atividade reduzida na presença de CO. Como não possuem Cr na sua composição, eles são menos tóxicos que os catalisadores atualmente utilizados.

[00028] Esses objetivos e demais vantagens da presente invenção ficarão mais evidentes a partir da descrição que se segue e dos desenhos anexos.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[00029] A descrição detalhada apresentada adiante faz referência às Figuras anexas, as quais:

[00030] A Figura1 representa os perfis de conversão de CO com a temperatura para os catalisadores testados.

[00031] A Figura2 representa a conversão de CO a 300°C na condição limpa e com 50ppm de enxofre para o catalisador de Pt/Al_2O_3.

[00032] A Figura3 representa a conversão de CO a 300°C na

condição limpa e com 50ppm de enxofre para o catalisador de Pt/ZrO_2.

[00033] A Figura4 representa a conversão de CO a 300°C na condição limpa e com 50ppm de enxofre para o catalisador de Pt/CeO_2.

[00034] A Figura5 representa a conversão de CO a 300°C na condição limpa e com 50ppm de enxofre para o catalisador de Pt/Nb_2O_5.

[00035] A Figura6 representa a conversão de CO a 300°C na condição limpa e com 50ppm de enxofre para o catalisador comercial HTS1.

[00036] A Figura7 representa a conversão de CO a 300°C na condição limpa e com 50ppm de enxofre para o catalisador comercial HTS2.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00037] A presente invenção refere-se a um catalisador tolerante a enxofre para uso em reações de deslocamento gás-água, o catalisador compreendendo platina suportada em óxido de nióbio. O catalisador apresenta êxito na reação, sendo ativo na conversão de CO na faixa de 150 a 400°C e mantendo sua atividade mesmo na presença de enxofre, sendo, portanto, compatível com as condições de reações de LTS, MTS e HTS (*Low, Medium* e *High Temperature Shift*).

[00038] O teor de platina nos catalisadores aqui descritos é de 0,01 a 1,5% p/p, preferencialmente entre 0,1 a 1% p/p de Pt sobre o suporte.

[00039] As propriedades texturais dos catalisadores aqui descritos, a saber, área específica e o volume de poros, encontram-se, preferencialmente, nas faixas entre 1 e 250 m^2/g e 0,01 a 0,85 cm^3/g, respectivamente, embora não representem fatores limitantes na eficiência do catalisador. O diâmetro médio de poros dos sólidos encontra-se na faixa entre 65 e 450 $x10^{-10}m$ (de 65 e 450 Å).

[00040] Para obtenção do suporte de Nb_2O_5 do catalisador da

presente invenção pode-se realizar a calcinação de um precursor selecionado dentre oxaloniobato de amônio, pentóxido de nióbio hidratado e oxalato de nióbio a uma temperatura na faixa entre 300 e 1000°C.

[00041] A introdução da platina no suporte pode ser realizada através de técnicas usualmente empregadas por um técnico no assunto, tais como impregnação seca (ou ao ponto úmido), impregnação com excesso de solução ou deposição química em fase vapor, sendo realizada preferencialmente por impregnação ao ponto úmido, utilizando um precursor de platina disponível comercialmente, preferencialmente ácido hexacloroplatínico. Após a impregnação, o catalisador é usualmente seco a uma temperatura entre 100 e 150°C, preferencialmente 120°C, por um período de 12 e 36h, preferencialmente cerca de 24h, e posteriormente calcinado a uma temperatura na faixa de 350 a 500°C, preferencialmente 450°C, por um período de 2 a 4h.

[00042] A presente invenção refere-se também a um processo de deslocamento gás-água em que o catalisador da presente invenção é utilizado e em que concentrações de enxofre na faixa de 1-200 ppm, preferencialmente entre 50-100ppm, podem ser observadas de modo contínuo ou intermitente na carga do processo. A reação de deslocamento gás-água pode ser aplicada à cargas compostas por correntes de gás de síntese oriundas de reforma a vapor de hidrocarbonetos, da oxidação parcial, ou da gaseificação catalítica de frações pesadas do petróleo, usualmente resíduos de refinaria.

[00043] O processo da presente invenção sugere, primeiramente, a secagem e redução do catalisador em um reator. O catalisador é seco com fluxo de gás inerte (por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio) a uma temperatura entre 120 e 160°C, preferencialmente 150°C, por um período não menor que 0,5 hora.

[00044] O catalisador seco é então resfriado, sendo essa etapa de resfriamento necessária para a avaliação em baixas temperaturas e sua relevância bem como a temperatura devendo ser definida de acordo com o objetivo, e posteriormente reduzido sob fluxo de uma mistura redutora, preferencialmente hidrogênio até alcançar uma temperatura entre 200 e 500°C, compatível com o uso a que se destina, compreendendo as etapas LTS e HTS, ou, alternativamente, em condições próprias da configuração MTS. Para o uso com HTS deve ser reduzido preferencialmente entre 450 e 500ºC e mais preferencialmente a 500°C, com uma taxa de aquecimento entre 0,5 e 15ºC/min, preferencialmente entre 2,5 a 10ºC/min para avalições catalíticas e preferencialmente a 0,8 ºC/min para o uso industrial.

[00045] Após a redução do catalisador, o reator é então alimentado com a mistura reacional para a reação de deslocamento gás-água. A reação de deslocamento gás-água deve ser conduzida em condições compatíveis com as conhecidas no estado da técnica, compreendendo as etapas LTS e HTS, ou, alternativamente, em condições próprias da configuração MTS.

[00046] Entende-se como mistura reacional as correntes de gás de síntese provenientes de processos de reforma a vapor, oxidação parcial ou gaseificação catalítica de frações pesadas do petróleo, usualmente resíduos de refinaria.

[00047] Os exemplos a seguir ilustram a preparação do catalisador de platina suportado em óxido de nióbio e sua aplicação como catalisador em reações de deslocamento gás-água.

Exemplos:

[00048] Para ilustrar a maior eficiência dos catalisadores de Pt/Nb_2O_5, foram preparadas amostras de catalisadores de platina suportada em óxido de nióbio (Nb_2O_5), bem como em óxido cérico (CeO_2),

dióxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), os quais foram testados nas mesmas condições. Foram igualmente testados os catalisadores comerciais HTS1 e HTS2 com composição à base de óxidos de ferro, cromo e cobre, com concentrações compreendidas nas faixas de 80 a 90% Fe_2O_3, de 7 a 9% de Cr_2O_3 e de 1 a 3% de CuO, medidas em % p/p.

1) Preparo dos suportes

[00049] Para a obtenção dos suportes γ-Al_2O_3, Nb_2O_5, ZrO_2, CeO_2 realizou-se, respectivamente, a calcinação da bohemita e dos reagentes comerciais pentóxido de nióbio hidratado, hidróxido de zircônia e nitrato cérico amoniacal. Para os dois primeiros a calcinação foi feita a 500°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para os outros dois suportes a condição empregada foi de 800°C por 1h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

2) Preparo dos catalisadores

[00050] Os catalisadores com a porcentagem mássica de 0,5 a cerca de 1% p/p de platina foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido. O precursor da platina foi o ácido hexacloroplatínico. Preparou-se uma solução de H_2PtCl_6 diluído em volume de água correspondente ao volume de poros da massa total de suporte utilizada no preparo do catalisador final. Essa solução, então, foi lentamente gotejada sobre o suporte e, enquanto as gotas eram despejadas, a mistura era agitada a fim de uniformizar a impregnação. Após a impregnação, as amostras foram levadas para secagem (120°C) onde cada uma permaneceu por aproximadamente 24h e após esse período foram calcinadas a 450°C por 2h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3) Caracterização dos catalisadores obtidos

[00051] Para confirmar os teores de Pt depositados sobre os

catalisadores obtidos, estes foram devidamente caracterizados através de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) utilizando um espectrômetro da marca Shimadzu®, modelo EDX-700, equipado com tubo de raios-X de Rh. As condições operacionais aplicadas foram 10 mm para o colimador, atmosfera de vácuo para a análise do catalisador Pt/Al_2O_3 e ar para os demais catalisadores, tensão do tubo de 50 kV e corrente de 30 μA, tempo de irradiação de 100 s e tendo como linha analítica Kα. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de análise de EDX para os catalisadores de Pt.

Catalisadores	(%) Nb_2O_5	(%) Al_2O_3	(%) CeO_2	(%) ZrO_2	(%) Pt
Pt/Nb_2O_5	98,9	---	---	---	1,0
Pt/Al_2O_3	---	98,5	---	---	0,5
Pt/CeO_2	---	---	98,6	---	1,2
Pt/ZrO_2	---	---	---	98,0	0,7

[00052] Pela composição de platina apresentada acima, nota-se que os valores obtidos foram próximos aos desejados.

[00053] A área específica e o volume de poros dos catalisadores obtidos foram determinados por fisissorção de N_2 em equipamento ASAP 2020, da Micromeritics®, utilizando, respectivamente, os modelos BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barret-Joyner-Halenda). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da análise de fisissorção de N_2 para os suportes e os catalisadores de platina.

Material	Área BET (m^2/g_{cat})	Volume de poros (cm^3/g_{cat})	Diâmetro médio de poros (Å ou $x10^{-10}m$)
γ-Al_2O_3	204	0,46	85
Nb_2O_5	51	0,15	117
CeO_2	6	0,04	423
ZrO_2	14	0,07	223
Pt/Al_2O_3	200	0,45	74
Pt/Nb_2O_5	49	0,16	120
Pt/CeO_2	11	0,07	271
Pt/ZrO_2	14	0,08	251

[00054] Note-se que é possível obter catalisadores de nióbia com área específica maior do que a evidenciada na Tabela 2, mas para isto são utilizadas temperaturas de calcinação menores, não havendo garantias de que os sólidos assim obtidos sejam estáveis termicamente por longos períodos em campanha a 250-300°C.

4) Avaliação dos catalisadores obtidos nas condições da reação de interesse

[00055] Para a reação foi utilizado um reator de leito fixo contendo aproximadamente 250 mg de catalisador diluído em aproximadamente 250 mg de carbeto de silício. O ensaio completo consistiu em seis etapas que foram realizadas em sequência.

a. Etapa 1: Secagem

[00056] Os catalisadores diluídos em carbeto de silício foram primeiramente secos a 150°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob vazão volumétrica de hélio de 30 mL/min por 0,5 hora. Após esse tempo, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente.

b. Etapa 2: Redução

[00057] Após a secagem, as amostras foram aquecidas até 500°C

com taxa de aquecimento de 10°C/min por uma hora, sob vazão volumétrica de H_2 (30 mL/min). Ao fim dessa etapa, as amostras foram novamente levadas a temperatura ambiente.

c. Etapa 3: Avaliação do efeito da temperatura

[00058] Feita a redução dos catalisadores, alimentou-se o reator com 100 mL/min da mistura reacional que constituía em 5% de H_2, 15% de CO, 5% de CO_2, 20% de vapor de água e 55% de N_2, para fechar o balanço, sendo essa condição de carga reacional doravante chamada de reação/condição limpa, ou seja, sem enxofre na corrente de alimentação. A reação foi testada numa faixa de temperaturas de 150 a 400°C, com variação de 50°C.

d. Etapa 4: Teste de estabilidade

[00059] Esta etapa constituiu na reação isotérmica limpa, mantida a 300°C por aproximadamente quinze horas.

e. Etapa 5: Reação isotérmica na condição contaminada com enxofre

[00060] Para este passo, utilizou-se a carga com os mesmos gases presentes na reação limpa juntamente com 50 ppm de H_2S. A temperatura de 300°C foi mantida e a duração dessa etapa foi de aproximadamente quatro horas.

f. Etapa 6: Reação isotérmica limpa (sem adição de enxofre na alimentação) após condição contaminada

[00061] Nesta última fase, voltou-se para a condição inicial de carga limpa, onde a temperatura do reator permaneceu a 300°C por aproximadamente uma hora e vinte minutos.

5) Resultados

[00062] O resultado mostrado na Figura1 demonstra a variação de conversão de CO para os catalisadores testados na condição limpa, ou

seja, sem a presença de enxofre. Através destes resultados, pode-se observar atividade para a conversão de CO a partir de 200°C, sendo os catalisadores, portanto, passíveis de utilização nas reações de LTS, HTS e MTS, ajustando-se a velocidade espacial. Nestes testes, foi utilizada uma velocidade espacial maior para permitir a comparação entre os catalisadores.

Tabela 3: Resumo dos resultados de conversão de CO com a Temperatura na condição limpa

Catalisador	Conversão de CO (%)					
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Pt/Nb_2O_5	0,63	3,38	8,56	16,53	23,56	45,00
Pt/Al_2O_3	0,13	0,35	0,98	4,08	16,84	38,42
Pt/CeO_2	0,35	1,08	4,06	16,48	41,85	42,36
Pt/ZrO_2	0,01	0,12	2,24	12,66	19,01	29,60
HTS Com 1	0,21	0,33	0,48	1,67	7,13	15,63
HTS Com 2	0,24	0,43	1,42	7,20	26,17	28,40

[00063] Todos os catalisadores preparados apresentaram desempenho melhor ou comparável a catalisadores comerciais nas condições de teste (HTS Com 1 e HTS Com 2). Contudo, o comportamento dos diferentes catalisadores representativos do estado da técnica e do catalisador conforme a presente invenção difere bastante na presença do contaminante enxofre.

[00064] Na Tabela 4 tem-se o resumo da conversão destes catalisadores na condição limpa e contaminada. Pode-se observar que o catalisador de Pt suportado em Nb_2O_5 não apresenta desativação com a adição de enxofre à corrente sendo, portanto, tolerante ao mesmo e adequado ao uso em processos e condições sujeitas a teores de enxofre de forma contínua ou intermitente.

Tabela 4: Comparação entre os valores de conversão de CO a 300°C na condição limpa e com 50ppm de enxofre para os catalisadores testados.

Catalisador	Conversão de CO (%)				
	Condição limpa inicial	Condição contaminada	Condição limpa final	Desativação	Recuperação
Pt/Nb_2O_5	17,50	20,16	22,47	0%	100%
Pt/Al_2O_3	3,83	2,29	3,06	40%	80%
Pt/CeO_2	16,85	7,95	9,60	53%	57%
Pt/ZrO_2	10,88	6,75	10,23	38%	94%
HTS Com 1	4,82	2,66	2,05	45%	43%
HTS Com 2	7,95	3,02	2,66	62%	33%

[00065] O catalisador de Pt/Al_2O_3 (Figura2) apresenta uma queda de atividade de 40% com a presença de enxofre, embora recupere parcialmente sua atividade inicial ao se retornar à condição limpa.

[00066] A atividade catalítica para o catalisador Pt/ZrO_2 (Figura3) na condição limpa foi próxima da apresentada pelo catalisador Pt/Nb_2O_5 (Figura5) e menor que a obtida com o Pt/CeO_2 (Figura4). Para a primeira etapa do teste catalítico não foi observada uma desativação com o tempo. Porém, quando o catalisador foi exposto à condição contaminada, ocorreu uma rápida redução da atividade catalítica, mantendo-se essa desativação no decorrer de toda a segunda etapa. Para esse catalisador, ao se retornar à condição limpa sem a presença de enxofre, a atividade é parcialmente recuperada.

[00067] O catalisador de Pt/CeO_2 tem atividade mais alta que o catalisador de Pt/ZrO_2, sendo estável na condição sem a presença de enxofre. Porém, na segunda etapa do teste, o mesmo desativa em grande parte, atingindo um novo patamar de atividade, não recuperada quando se retira a contaminação da alimentação.

[00068] Diferentemente, o catalisador Pt/Nb_2O_5, apresentado na Figura5, mostra boa atividade inicial a 300°C, mas tem como principal característica sua surpreendente e elevada resistência a enxofre, não apresentando desativação com a adição deste contaminante.

[00069] Nas Figuras 6 e 7 é apresentado o comportamento dos catalisadores comerciais HTS1 e HTS2, os quais não se mantiveram ativos durante a exposição a H_2S.

[00070] Os catalisadores de Pt/Al_2O_3, Pt/CeO_2, Pt/ZrO_2, bem como os catalisadores comerciais HTS1 e HTS2, não se mostraram apropriados para operar na presença de enxofre, ou por apresentarem grande desativação quando expostos ao contaminante, ou insuficiente recuperação quando restabelecida a condição limpa.

[00071] No caso do catalisador suportado em Nb_2O_5, foi encontrada uma excepcional resistência ao envenenamento por H_2S, atribuída a modificação da fase ativa pelo suporte parcialmente reduzido durante as condições reacionais.

[00072] Deste modo, pode-se concluir que o catalisador de Pt/Nb_2O_5 tem grande tolerância a enxofre, não apresentando desativação com a adição de enxofre à corrente de alimentação, sendo portanto adequado ao uso em processos e condições sujeitos a teores de enxofre de forma contínua ou intermitente. Devido à sua elevada atividade em grande faixa de temperatura, o catalisador de Pt/Nb_2O_5 pode ser usado em condições de baixa até alta temperatura, sendo, portanto, aplicável a LTS, MTS e HTS.

[00073] A descrição que se fez até aqui do objeto da presente invenção deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi escrito para facilitar a

compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador tolerante a enxofre para uso em reações de deslocamento gás-água, caracterizado por compreender platina suportada em óxido de nióbio.

2. Catalisador , de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por conter de 0,01 a 1,5% p/p de platina,

3. Catalisador , de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por conter 1% p/p de platina.

4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar área específica variando entre 1 a 250m^2/g.

5. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar volume de poros variando entre 0,01 a 0,85cm^3/g.

6. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar diâmetro médio de poros de 65 a 450x10^{-10}m (65 a 450 Å).

7. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o óxido de nióbio empregado como suporte ser obtido a partir da calcinação de um precursor selecionado dentre oxaloniobato de amônio, peróxido de nióbio hidratado e oxalato de nióbio, a uma temperatura na faixa entre 300 e 1000°C.

8. Catalisador de acordo a reivindicação 1 , caracterizado por a platina ser incorporada ao óxido de nióbio via impregnação ao ponto úmido, impregnação aem excesso de solução ou deposição química em fase vapor.

9. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser seco e calcinado após a incorporação da platina ao suporte.

10. Processo de deslocamento gás-agua, caracterizado por promover o contato de uma carga compreendendo gás de síntese, contendo enxofre

em uma concentração na faixa de 1 a 200 ppm, com um catalisador de acordo com a reivindicação 1, em condições compatíveis com as condições de reações de LTS, MTS e HTS (*Low, Medium* e *High Temperature Shift*).

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por ser aplicado a correntes de gás de síntese oriundas de reforma a vapor de hidrocarbonetos, oxidação parcial ou gaseificação catalítica de frações pesadas do petróleo.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por ser aplicado em condições compatíveis com as condições de reações de LTS, MTS e HTS (*Low, Medium* e *High Temperature Shift*).em correntes de oriundas de quaisquer processos que necessitem dessas reações.

13. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por as reações de LTS, MTS e HTS (Low, Medium e High Temperature Shift) ocorrerem à temperaturas na faixa de 150 a 400°C.

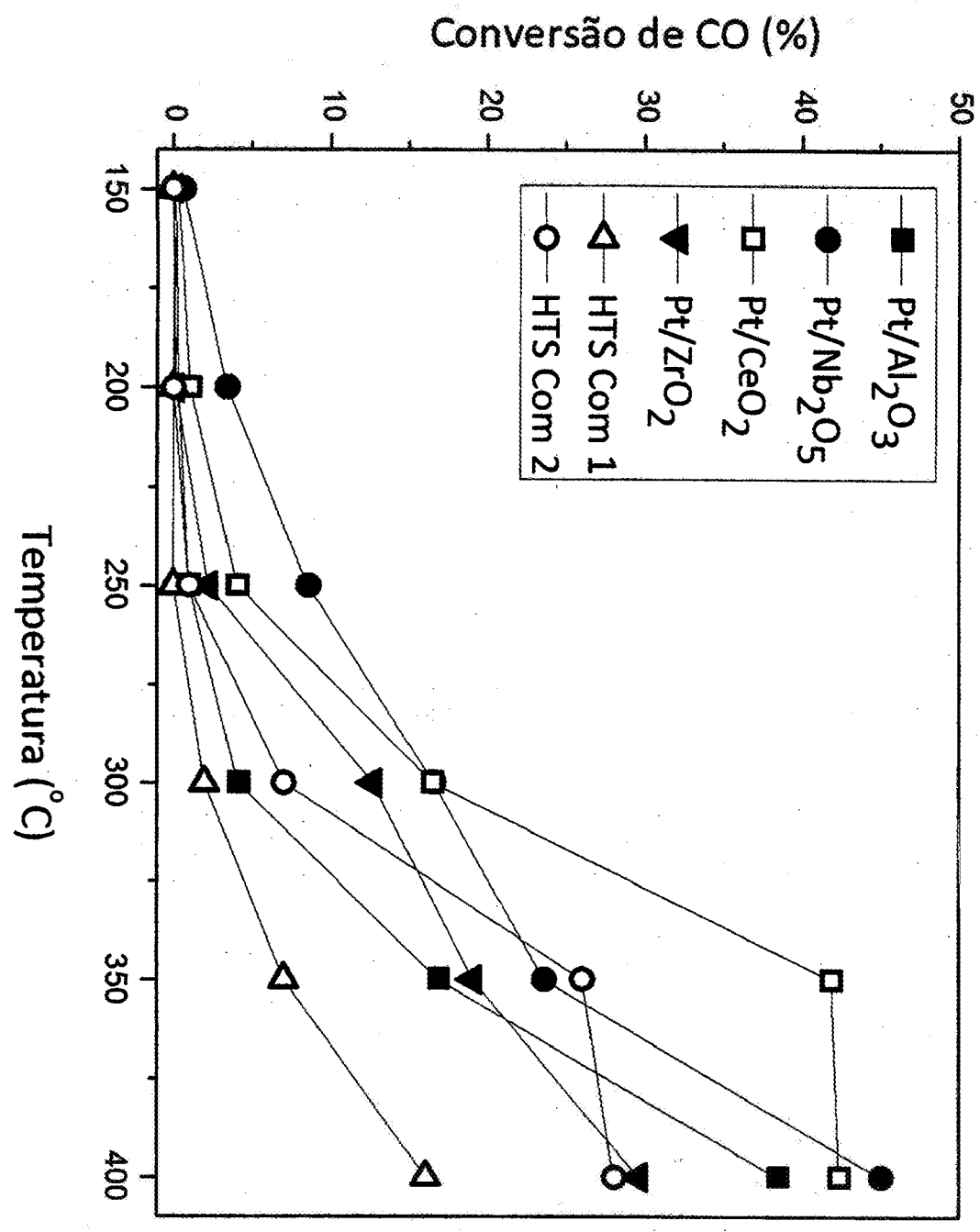

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
150
200
250
300
350
400
Temperatura (°C)
Pt/Al2O3
Pt/Nb2O5
Pt/CeO2
Pt/ZrO2
HTS Com 1
HTS Com 2

Figura 1

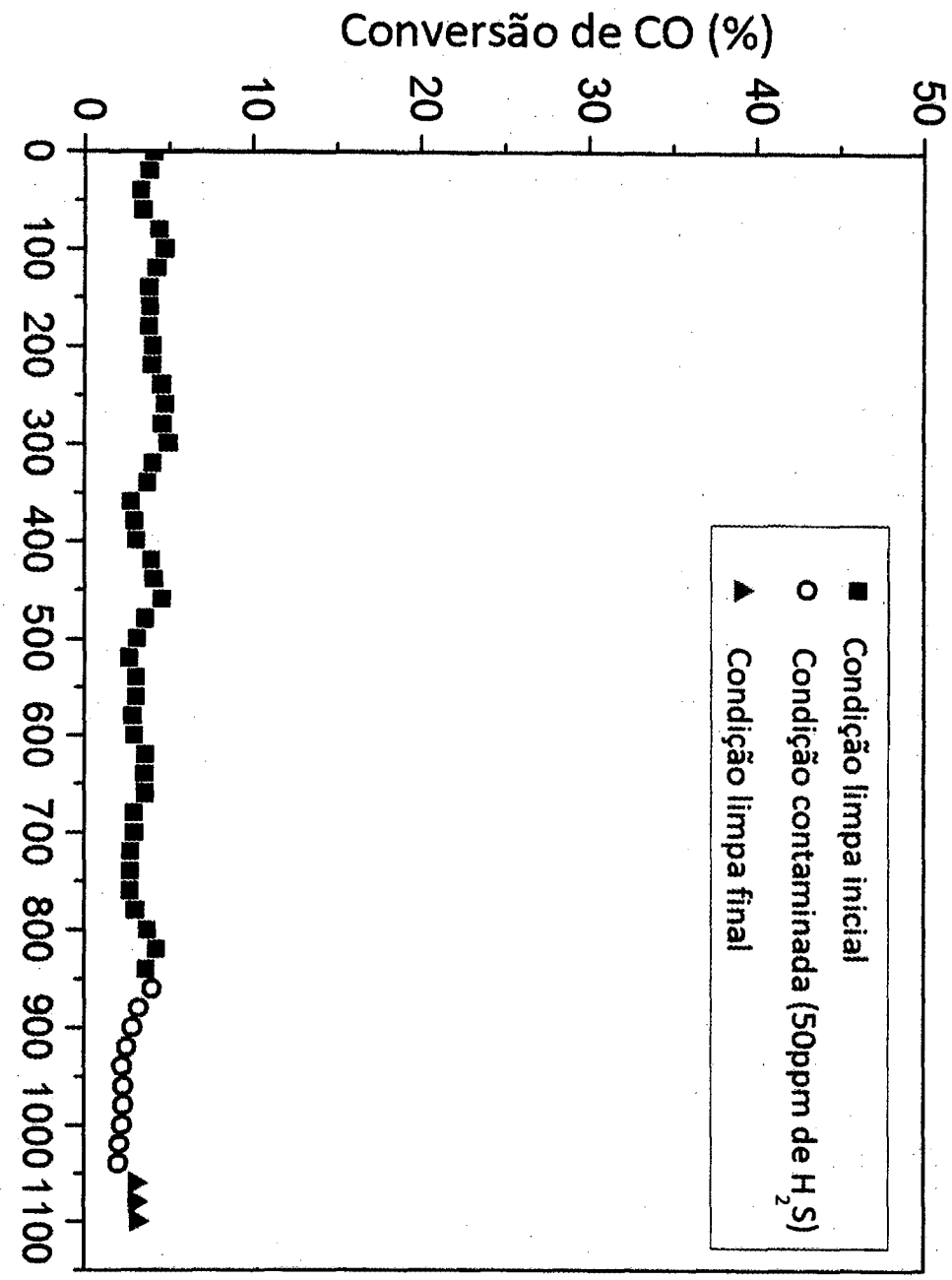

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100
Tempo (min)
Condição limpa inicial
Condição contaminada (50ppm de H2S)
Condição limpa final

Figura 2

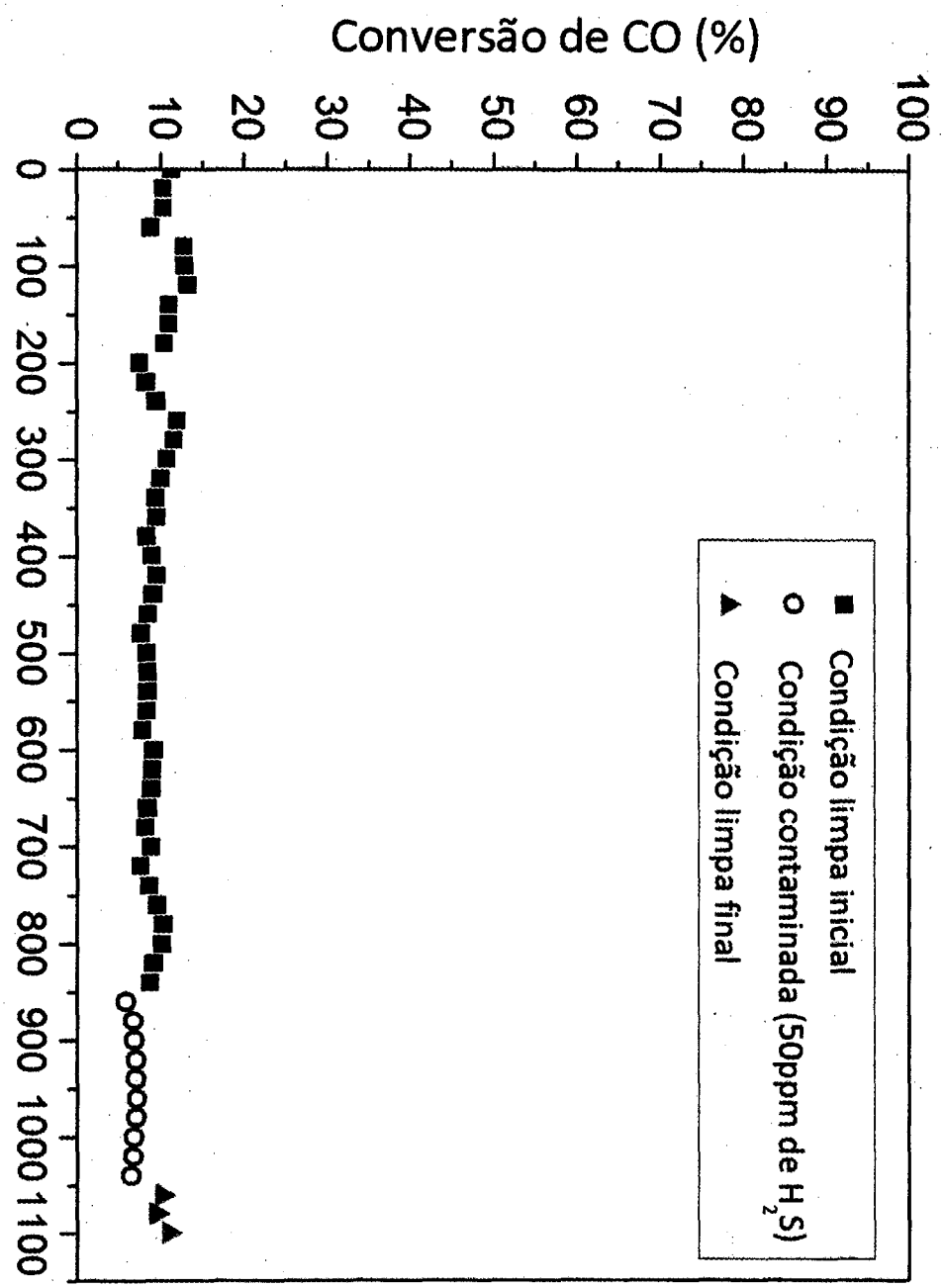

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100
Tempo (min)
Condição limpa inicial
Condição contaminada (50ppm de H2S)
Condição limpa final

Figura 3

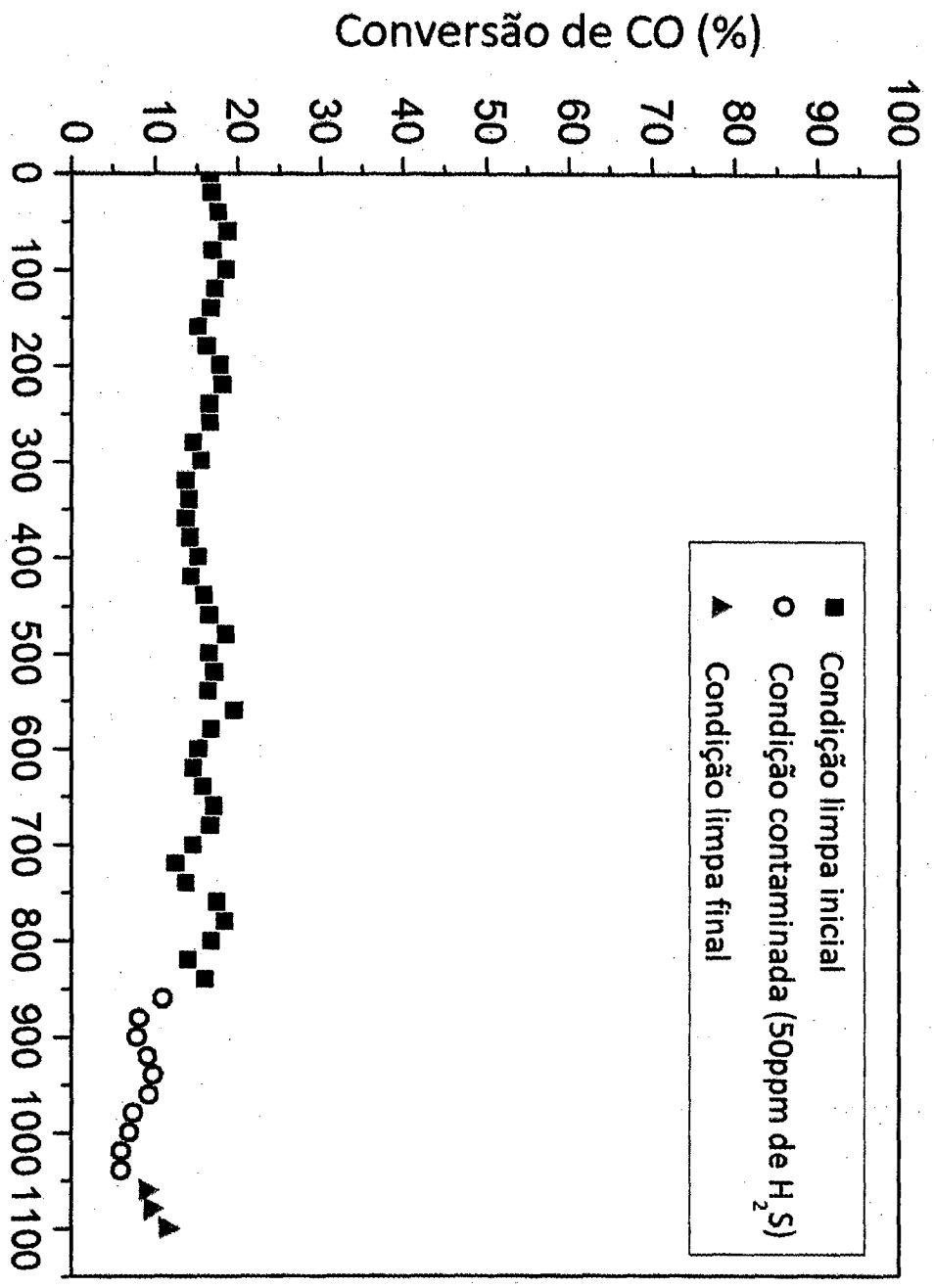

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Tempo (min)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Condição limpa inicial
Condição contaminada (50ppm de H2S)
Condição limpa final

Figura 4

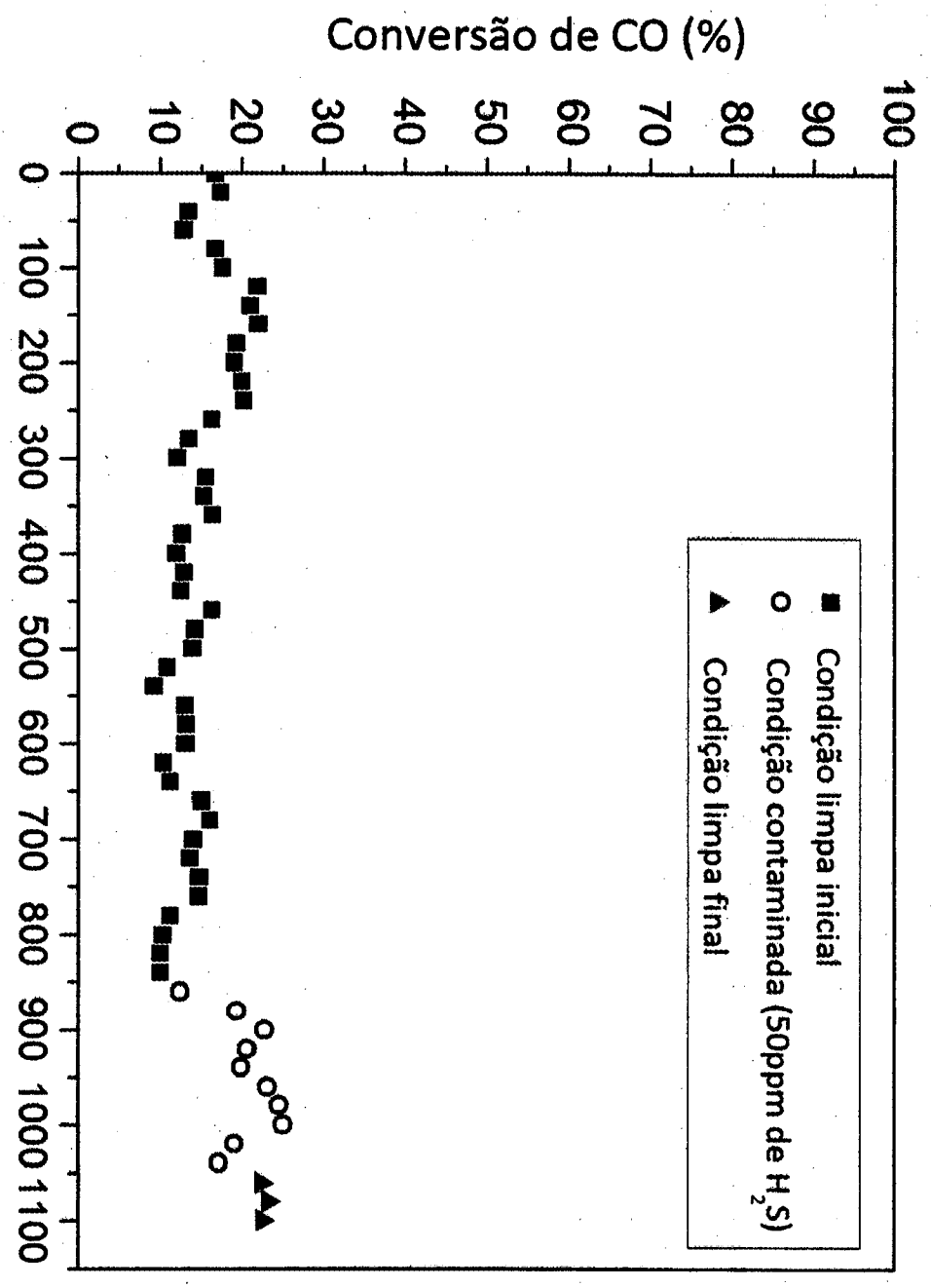

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Tempo (min)
Condição limpa inicial
Condição contaminada (50ppm de H2S)
Condição limpa final

Figura 5

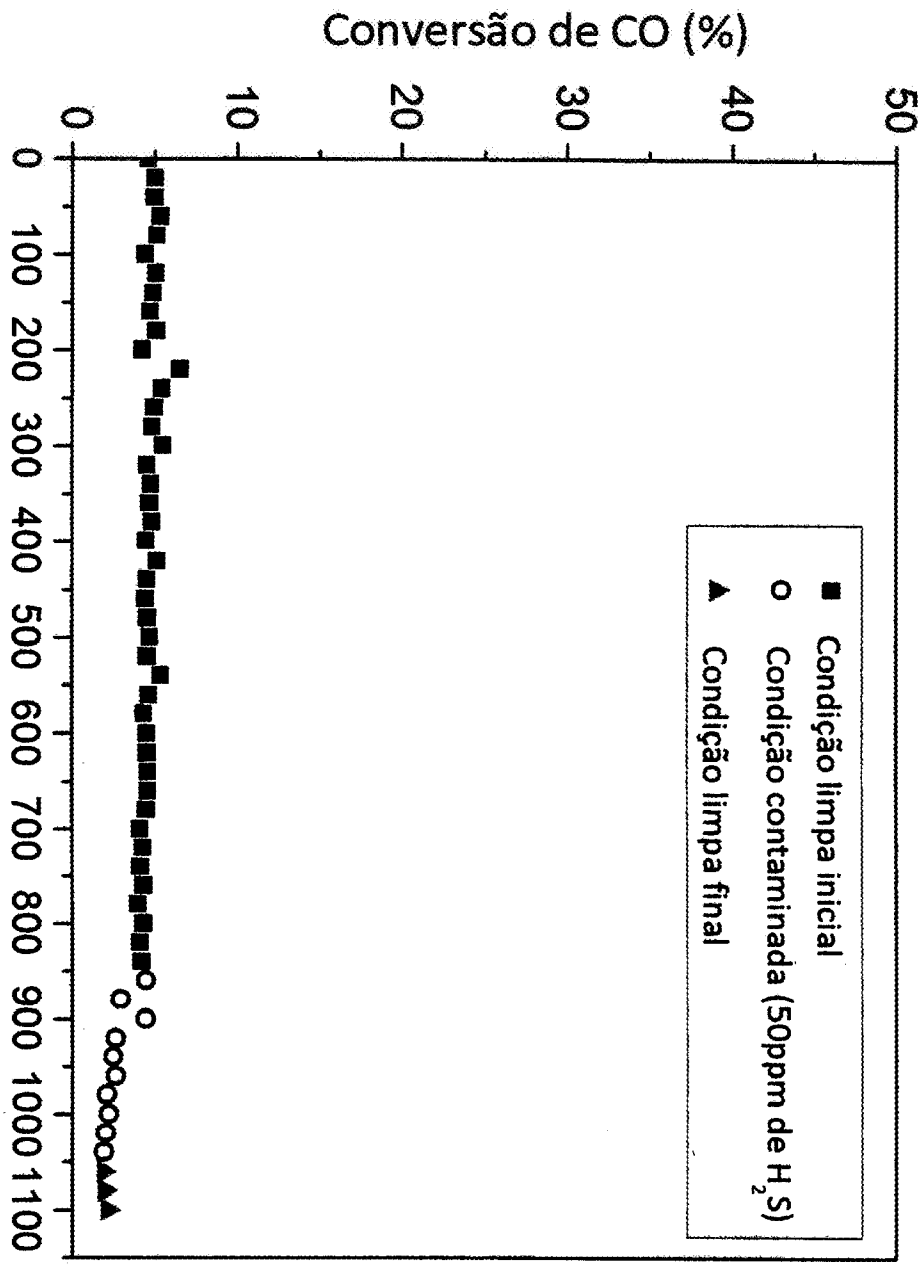

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100
Tempo (min)
Condição limpa inicial
Condição contaminada (50ppm de H2S)
Condição limpa final

Figura 6

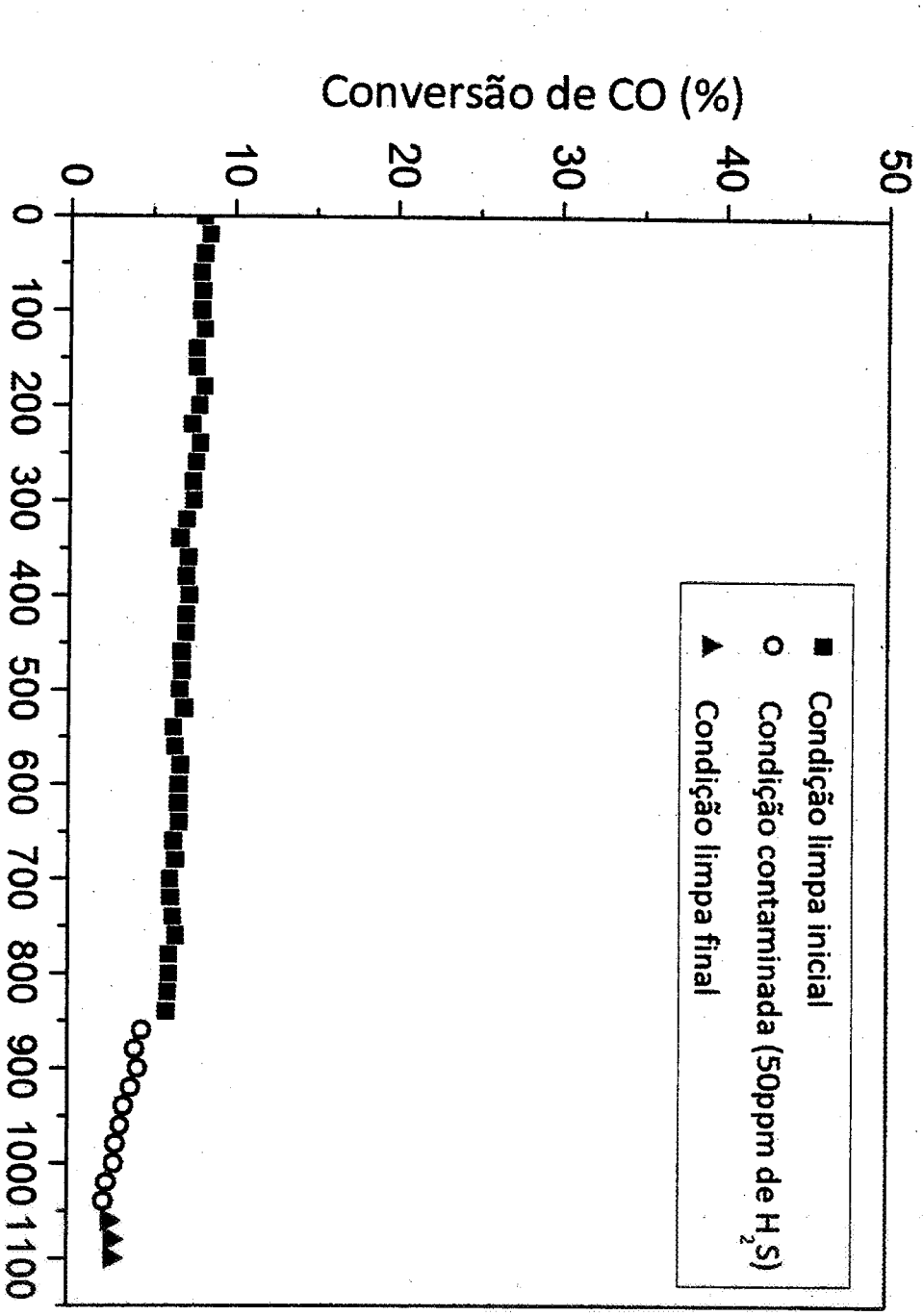

Conversão de CO (%)
0
10
20
30
40
50
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100
Tempo (min)
Condição limpa inicial
Condição contaminada (50ppm de H2S)
Condição limpa final

Figura 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR2015/000086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/42 (2006.01), B01J 23/648 (2006.01), C01B 3/16 (2006.01), C10K 3/04 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23; C01B3; C10K3

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC; SCIENCEDIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1161991 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 12 December 2001 (2001-12-12) The whole document	1; 3; 8-13 2; 4-7

X Y	MARQUES, P., RIBEIRO, N.F.P., SCHMAL, M., ARANDA, D.A.G., SOUZA, M.M.V.M: "Selective CO oxidation in the presence of H_2 over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia" *Journal of Power Sources*, v.158, p.504-508 July 2006 (2006-07-14) The whole document	1; 3; 7-9 2; 4-6

Y	ARANDA, D.A.G., RAMOS, A.L.D., PASSOS, F.B., SCHMAL, M.: "Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb_2O_5 catalysts" *Catalysis Today*, v.28, p.119-125 April 1996 (1996-04) The whole document	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27/01/2016	**24/02/2016**
Name and mailing address of the ISA/ INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento nº 1, 17º andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ	Authorized officer **Rosana Marques Amorim**
Facsimile No. +55 21 3037-3663	Telephone No. +55 21 3037-3493/3742

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR2015/000086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PASSOS, F.B., ARANDA, D.A.G., SOARES, R.R., SCHMAL, M.: "Effect of preparation method on the properties of Nb_2O_5 promoted platinum catalysis" *Catalysis Today*, v.43, p.3-9 August 1998 (1998-08-13) The whole document ----------	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR2015/000086

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
EP 1161991 A1	2001-12-12	EP 1161991 A4	2002-08-21
		CA 2336847 A1	2000-09-21
		CN 1306457 A	2001-08-01
		CN 1174802 C	2004-11-10
		DE 60044334 D1	2010-06-17
		HK 1042064 A1	2011-01-14
		JP 3215680 B1	2001-10-09
		JP 2003200048 A	2003-07-15
		KR 100386435 B1	2003-06-02
		US 6777117 B1	2004-08-17
		US 2005031920 A1	2005-02-10
		WO 0054879 A1	2000-09-21
		WO 0103828 A1	2001-01-18

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº
PCT/BR2015/000086

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B01J 23/42 (2006.01), B01J 23/648 (2006.01), C01B 3/16 (2006.01), C10K 3/04 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B01J23; C01B3; C10K3

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC; SCIENCEDIRECT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X Y	EP 1161991 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 12 dezembro 2001 (2001-12-12) Todo o documento	1; 3; 8-13 2; 4-7

X Y	MARQUES, P., RIBEIRO, N.F.P., SCHMAL, M., ARANDA, D.A.G., SOUZA, M.M.V.M: "Selective CO oxidation in the presence of H_2 over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia" *Journal of Power Sources*, v.158, p.504-508 julho 2006 (2006-07-14) Todo o documento	1; 3; 7-9 2; 4-6

Y	ARANDA, D.A.G., RAMOS, A.L.D., PASSOS, F.B., SCHMAL, M.: "Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb_2O_5 catalysts" *Catalysis Today*, v.28, p.119-125 abril 1996 (1996-04) Todo o documento	1-9

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C ☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional	Data do envio do relatório de pesquisa internacional:
27/01/2016	**24/02/2016**

Nome e endereço postal da ISA/**BR**	Funcionário autorizado
INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento nº 1, 17º andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ	**Rosana Marques Amorim**
Nº de fax: +55 21 3037-3663	Nº de telefone: +55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
Y	PASSOS, F.B., ARANDA, D.A.G., SOARES, R.R., SCHMAL, M.: "Effect of preparation method on the properties of Nb_2O_5 promoted platinum catalysis" *Catalysis Today*, v.43, p.3-9 agosto 1998 (1998-08-13) Todo o documento	1-9

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº
PCT/BR2015/000086

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
EP 1161991 A1	2001-12-12	EP 1161991 A4	2002-08-21
		CA 2336847 A1	2000-09-21
		CN 1306457 A	2001-08-01
		CN 1174802 C	2004-11-10
		DE 60044334 D1	2010-06-17
		HK 1042064 A1	2011-01-14
		JP 3215680 B1	2001-10-09
		JP 2003200048 A	2003-07-15
		KR 100386435 B1	2003-06-02
		US 6777117 B1	2004-08-17
		US 2005031920 A1	2005-02-10
		WO 0054879 A1	2000-09-21
		WO 0103828 A1	2001-01-18
---	---	---	---