



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 319 502**

51 Int. Cl.:
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01106781 .6**
96 Fecha de presentación : **17.03.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1136441**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2001**

54 Título: **Procedimiento para la reacción catalítica de monóxido de carbono en una mezcla de gases que contiene hidrógeno.**

30 Prioridad: **21.03.2000 DE 100 13 895**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.05.2009

73 Titular/es: **Umicore AG. & Co. KG.**
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang, DE

72 Inventor/es: **Baumann, Frank y**
Wieland, Stefan

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

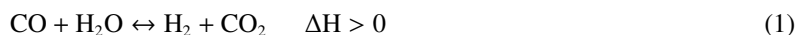
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

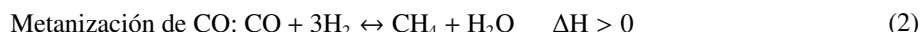
Procedimiento para la reacción catalítica de monóxido de carbono en una mezcla de gases que contiene hidrógeno.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la reacción catalítica de monóxido de carbono en una mezcla de gases que contiene hidrógeno y otros componentes oxidables con agua hasta dióxido de carbono e hidrógeno.

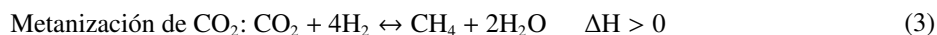
La reacción de monóxido de carbono con agua hasta dióxido de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores es un procedimiento conocido para la fabricación de mezclas de gases ricos en hidrógeno que se basa en la siguiente
10 reacción exotérmica:



15 A este respecto, pueden surgir las siguientes reacciones secundarias:



20 y



25 La reacción según la ecuación química (1) se designa en adelante como conversión de monóxido de carbono o conversión de CO. En el habla anglosajona se usa a menudo para ello el término “reacción de desplazamiento de gas de agua”.

La fabricación de mezclas de gases ricos en hidrógeno a partir de hidrocarburos o alcoholes mediante reformado
30 con vapor, oxidación parcial o reformado autotérmico es un procedimiento conocido. Estas mezclas de gases (reformados) contienen, dependiendo del procedimiento utilizado, de 1 a 40% en vol. de monóxido de carbono.

Para el uso del reformado como combustible en células de combustible, es necesario reducir lo más posible el monóxido de carbono contenido en él, para reducir el envenenamiento del catalizador anódico que contiene platino
35 de las células de combustible en la oxidación del hidrógeno. Además, la reacción de monóxido de carbono según la ecuación química (1) conduce a una elevación del contenido de hidrógeno del reformado y por tanto a una mejora del grado de actividad del proceso global.

Por razones de espacio y de peso, son necesarios para aplicación en vehículos catalizadores para la reacción de
40 monóxido de carbono con una actividad y selectividad muy altas. Los altos rendimientos espaciotemporales así conseguidos permiten mantener bajo el volumen de los reactores necesarios.

Los catalizadores conocidos para la reacción de monóxido de carbono se han desarrollado mayoritariamente para aplicaciones industriales estacionarias. Los puntos esenciales se encontraban en la producción de hidrógeno puro,
45 amoniaco y otros productos industriales que se basan en el uso de mezclas de gases de síntesis (CO/H₂). Los catalizadores para la reacción de monóxido de carbono según la ecuación química (1) se designan en adelante también como catalizadores de desplazamiento.

Se trata en estos catalizadores conocidos de catalizadores completos que contienen metales no preciosos. Se utilizan en procedimientos de dos etapas. En la primera etapa de procedimiento, se lleva a cabo a temperaturas entre 360
50 y 450°C una denominada conversión de CO a alta temperatura (desplazamiento de gas de agua a alta temperatura, HTS en inglés) en catalizadores de Fe/Cr. En la segunda etapa posterior, se efectúa a temperaturas entre 200 y 270°C una conversión de CO a baja temperatura (desplazamiento de gas de agua a baja temperatura, LTS) en catalizadores de Cu/ZnO. Después de la etapa de procedimiento a baja temperatura, se obtienen concentraciones de monóxido de
55 carbono correspondientes al equilibrio térmico de menos de 1% en vol.

Los catalizadores convencionales para la reacción de monóxido de carbono poseen desventajas decisivas:

Es necesario el modo de procedimiento en dos etapas descrito debido a las propiedades de estos catalizadores.
60 Aunque los catalizadores que contienen Cu/ZnO se desactivan mediante recristalización o sinterización del cobre a más de 270°C, no pueden utilizarse a bajas temperaturas los catalizadores que contienen Fe/Cr usados en el intervalo de alta temperatura debido a su falta de actividad. En caso de superar los catalizadores de alta temperatura el intervalo de temperaturas dado anteriormente, pueden aparecer reacciones de metanización (ecuaciones químicas (2) y (3)) que reducen la selectividad del catalizador a alta temperatura y por tanto disminuyen el grado de actividad total del sistema
65 de producción de hidrógeno.

Tanto en los catalizadores de alta temperatura como de baja temperatura conocidos, se trata de catalizadores de material a granel en los que el material catalizador se comprime hasta aglomerados u otros cuerpos de moldeo. En

consecuencia, están compuestos totalmente por masa activa catalítica y se designan también como catalizadores completos. Presentan generalmente una alta densidad aparente.

En los procedimientos industriales conocidos para la reacción de monóxido de carbono en catalizadores según la ecuación química (1), se trabaja con velocidades espaciales de la mezcla de gases de entre 300 y 3.000 h⁻¹. Estas bajas velocidades espaciales no son suficientes para aplicación en vehículos.

Las altas densidades aparentes y bajas velocidades espaciales conducen a tasas de conversión específica R_{CO} bajas para el monóxido de carbono, entendiéndose en el marco de esta invención las cantidades de sustancias reaccionadas de monóxido de carbono n_{CO} por masa del catalizador m_{cat} y la duración de la reacción Δt:

$$R_{CO} = \frac{n_{CO}}{m_{cat} \cdot \Delta t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s}} \right] \quad (4)$$

Los catalizadores de Cu/ZnO y Fe/Cr conocidos deben activarse antes de su uso mediante reducción. Los catalizadores activados son sensibles frente al oxígeno. Con el contacto con el oxígeno del aire, se oxidan de nuevo con reacción exotérmica y se desactivan.

En comparación con los catalizadores de alta temperatura y baja temperatura industriales descritos ahora mismo basados en Fe/Cr o Cu/ZnO, son conocidos hasta ahora para estas aplicaciones en la bibliografía científica principalmente catalizadores que contienen metales preciosos.

D.C. Grenoble y col. describen en "The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts", *J. Catal.* 67 (1980) 90-102, catalizadores en polvo que contienen como componentes activos Cu, Re, Co, Ru, Ni, Pt, Os, Au, Fe, Pd, Rh o Ir y que se depositan sobre óxido de aluminio (Al₂O₃) como material portador. Los análisis cinéticos proporcionaron para el monóxido de carbono un orden de reacción de aprox. 0,2, para el agua utilizada un orden de reacción de aprox. 0,5.

En "Methanisation and Water-Gas Shift Reactions over Pt/CeO₂", *J. Catal.* 96 (1985), 285-287, Steinberg y col. observaron malas selectividades en relación con el rendimiento de monóxido de carbono según la ecuación química (1). La mezcla de gases producto contiene correspondientemente altas proporciones de metano.

En "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur", *Catal. Today* 30 (1996), 107-118, J. Ross y col. analizan además de catalizadores de Fe/Cr, Cu/ZnO y Co/Cr, un catalizador de Pt/ZrO₂. Este catalizador muestra a 320°C un rendimiento de monóxido de carbono de un 50%. El sistema Pt/ZrO₂ muestra en el grupo de compuestos analizados la mayor tolerancia frente a compuestos sulfurados. El catalizador muestra a 300°C un rendimiento de un 25% y a 350°C un rendimiento de un 70%. Esto corresponde a una tasa de conversión específica para el monóxido de carbono de R_{CO} (300°C) = 7,00·10⁻⁶ mol/(g_{cat}·s) o R_{CO} (350°C) = 1,95·10⁻⁵ mol/(g_{cat}·s).

El documento FR 2567866 A describe un catalizador que contiene cobre y/o paladio sobre un portador de espinela ZnAl₂O₄, que se obtiene impregnando espinela preformada en partículas de diámetro entre 0,4 y 0,6 mm con disoluciones de cobre y/o paladio y calcinando. A presiones de 4.000 kPa y una temperatura de 250°C, se alcanza con este catalizador a un exceso muy alto de agua (H₂O/CO = 10) un rendimiento de un 86%.

Los catalizadores en polvo analizados en las publicaciones científicas no son adecuados para una aplicación técnica.

Los catalizadores completos conocidos en forma de comprimidos, bolas o partículas de forma irregular se utilizan como los denominados catalizadores de material a granel. Con dichos catalizadores, se obtienen sólo rendimientos espaciotemporales insuficientes. Además, las tasas de conversión específicas conseguibles con estos catalizadores son bajas.

Era por tanto objetivo de la presente invención exponer un procedimiento para la reacción de monóxido de carbono en una mezcla de gases que contiene hidrógeno que posibilite, en las condiciones de uso móviles en vehículos con sus requisitos de potencia rápidamente cambiantes, una tasa de conversión específica alta para el monóxido de carbono con una buena selectividad, que presente una alta resistencia a la temperatura y sea insensible frente al oxígeno en una mezcla de gas reactante.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la reacción catalítica de monóxido de carbono en una mezcla de gases que contiene hidrógeno con agua hasta dióxido de carbono e hidrógeno (conversión de monóxido de carbono). Para la reacción de monóxido de carbono, se conduce la mezcla de gases por un catalizador de desplazamiento que posee una temperatura de trabajo para la conversión de monóxido de carbono. Se aplica el catalizador de desplazamiento en forma de un recubrimiento sobre un cuerpo portador inerte. Contiene platino y/o paladio junto con hierro, así como óxido de cerio sobre un material portador de óxido de aluminio finamente dividido. Para posibilitar una distribución lo más fina posible de los componentes activos catalíticos sobre el material portador, el material portador debería presentar al menos una superficie específica (superficie BET, medida según la norma DIN 66132) de más de 10 m²/g.

ES 2 319 502 T3

El procedimiento propuesto está especialmente concebido para uso móvil en vehículos que funcionan mediante células de combustible, para depurar eficazmente de monóxido de carbono la mezcla de gases rica en hidrógeno obtenida mediante reformado en vapor, oxidación parcial o reformado autotérmico (en adelante también designado como gas reformado) en todos los estados de funcionamiento del vehículo. La mezcla de gases puede contener, dependiendo de su fabricación, hasta un 40% en vol. de monóxido de carbono.

El uso móvil del procedimiento plantea elevados requisitos de eficacia y dinámica. Durante el funcionamiento del vehículo, se cargan los catalizadores con velocidades espaciales muy distintas. Varían entre una velocidad espacial baja en marcha en vacío del vehículo y 100.000 h^{-1} a carga máxima.

El procedimiento propuesto posibilita una alta eficacia, es decir un alto rendimiento espacio temporal, mediante la aplicación del catalizador en forma de un recubrimiento sobre un cuerpo portador inerte. Uno de dichos catalizadores se designa en adelante también como catalizador de recubrimiento. Como cuerpo portador, son adecuados los cuerpos en nido de abeja monolíticos de cerámica o metal conocidos en la depuración de gases de escape de automóviles, con densidades celulares (número de canales de corriente por superficie transversal) de más de 10 cm^{-2} . Pero también pueden utilizarse como cuerpos portadores chapas metálicas, placas de intercambio de calor, cuerpos de espuma cerámicos o metálicos de celda abierta y según la necesidad elementos de forma irregular. El grosor del recubrimiento puede variar según el caso de aplicación entre 10 y $100 \mu\text{m}$.

Se designa como inerte un cuerpo portador en el marco de esta invención si el material del cuerpo portador no toma parte o sólo marginalmente en la reacción catalítica. Generalmente, se trata a este respecto de cuerpos con superficie específica baja y porosidad baja.

El catalizador de metal precioso presenta una actividad de desplazamiento, es decir, es capaz de hacer reaccionar en presencia de las condiciones de reacción correspondientes (temperatura, composición de gas) el monóxido de carbono según la ecuación química (1) con agua hasta dióxido de carbono e hidrógeno. Se designa en adelante por tanto también como catalizador metal precioso de desplazamiento. Su actividad de desplazamiento y selectividad se mejoran mediante la adición de componentes catalíticos activos o promotores. Pertenecen a ellos elementos de los metales tierras raras, particularmente cerio, así como metales no preciosos de grupos secundarios del sistema periódico de los elementos, especialmente hierro.

La actividad de desplazamiento y selectividad pueden elevarse además también mediante dopaje del material portador con óxidos activos redox de los metales cerio, circonio, titanio, vanadio, manganeso y hierro a una cantidad de 1 a 50% en peso, referida al peso total del material portador.

El uso del catalizador de desplazamiento basado en metales preciosos para el procedimiento tiene también la ventaja de que este catalizador no se desactiva mediante el contacto con oxígeno. Por tanto, no son necesarias medidas costosas para proteger al catalizador del contacto con el aire.

Según la invención, el material catalizador descrito no se procesa hasta catalizadores completos, sino que se aplica en forma de un recubrimiento sobre cuerpos portadores. Así, se evitan las desventajas de los catalizadores completos en el presente procedimiento, que consisten en que los centros catalíticos activos en el interior de los catalizadores completos son mal accesibles para los reactivos. La mala accesibilidad reduce la tasa de conversión específica para el monóxido de carbono y por tanto los rendimientos espaciotemporales conseguibles. Esto tiene correspondientemente consecuencias negativas sobre el volumen de reactor necesario. Las agitaciones causadas por la operación de marcha del vehículo conducen además a una abrasión indeseada de los catalizadores completos, que obstruye el paso de corriente en el lecho de catalizador y eleva por tanto constantemente la caída de presión en el reactor.

El procedimiento trabaja a velocidades espaciales de la mezcla de gases desde una velocidad espacial de marcha en vacío hasta un valor de 100.000 h^{-1} y a una presión entre presión atmosférica y 1.000 kPa , refiriéndose la velocidad espacial al volumen del cuerpo portador recubierto con el catalizador. El procedimiento puede utilizarse tanto para conversión de CO a baja temperatura como para conversión de CO a alta temperatura.

Para la conversión de CO a baja temperatura, se utiliza un catalizador de metal precioso de desplazamiento con una temperatura de trabajo entre 180 y 300°C . La baja temperatura de trabajo se alcanza mediante una carga relativamente alta del catalizador con los metales preciosos activos catalíticos. En la conversión de CO a baja temperatura, el gas de reformado contiene convencionalmente de 2 a 15% en vol. de monóxido de carbono y posee una temperatura de entrada originada por el proceso de reformado de entre 100 y 250°C .

Para la conversión de CO a alta temperatura, se utiliza un catalizador de metal precioso de desplazamiento con una temperatura de trabajo entre 280 y 550°C . En la conversión de CO a alta temperatura, el gas de reformado contiene convencionalmente de 2 a 40% en vol. de monóxido de carbono y posee una temperatura de entrada originada por el proceso de reformado de entre 300 y 600°C .

El procedimiento permite también el encadenamiento de una etapa de conversión a alta temperatura y una etapa de conversión a baja temperatura. La mezcla de gases deja en este caso la etapa de alta temperatura con una temperatura que corresponde a la temperatura de trabajo del catalizador de la etapa a alta temperatura, y por lo tanto debe enfriarse antes del contacto con el catalizador de la etapa a baja temperatura a su temperatura de trabajo.

ES 2 319 502 T3

Para la fabricación de un catalizador de recubrimiento adecuado para el procedimiento, hay distintas posibilidades, de las que se ilustran aquí algunas.

Para la fabricación de un catalizador de desplazamiento según la invención sobre un cuerpo portador, el material portador para los componentes activos catalíticos puede suspenderse en una disolución acuosa de compuestos metálicos preciosos solubles y otros compuestos solubles de metales no preciosos de grupos secundarios. A continuación, se neutraliza la suspensión ácida a temperatura elevada con una base como, por ejemplo, carbonato de sodio, y se reduce después a temperatura invariable con un agente de reducción acuoso (formaldehído, hidrazina), se filtra, se lava, se seca, se calcina a temperaturas de entre 300 y 550°C en atmósfera oxidante y a continuación se reduce a temperaturas de entre 300 y 600°C. Se suspende de nuevo en agua el material catalizador para la fabricación de una suspensión de recubrimiento. Con esta suspensión, se recubre el cuerpo portador. Para ello, pueden utilizarse para el recubrimiento de cuerpos portadores los procedimientos conocidos para la catálisis de gases de escape de automóviles. Para la producción del catalizador de recubrimiento, se seca el recubrimiento, se calcina a temperaturas de entre 300 y 600°C y se reduce a temperaturas de entre 300 y 600°C en un gas que contiene hidrógeno.

Como alternativa al procedimiento descrito, se recubre el cuerpo portador en primer lugar sólo con el material portador, pudiendo contener el material portador óxidos de tierras raras y óxidos de metales no preciosos de los grupos secundarios. Se impregna a continuación el recubrimiento sobre el cuerpo portador con una disolución de al menos un compuesto metálico precioso soluble, compuestos solubles de las tierras raras y metales no preciosos de los grupos secundarios. Para la producción del catalizador de recubrimiento, se seca el cuerpo portador recubierto, se calcina a temperaturas de entre 300 y 600°C y se reduce a temperaturas de entre 300 y 600°C en un gas que contiene hidrógeno.

Otra variante para la fabricación de un catalizador de recubrimiento según la invención consiste en fabricar en primer lugar una suspensión de material portador, compuestos solubles de metales preciosos y, dado el caso, compuestos solubles de metales no preciosos de los grupos secundarios y las tierras raras. Se precipitan a continuación los componentes disueltos de la suspensión mediante la adición de un agente de precipitación básico como, por ejemplo, hidróxido de sodio, sobre el material portador suspendido. Se utiliza directamente la suspensión así fabricada para el recubrimiento del cuerpo portador. Para la producción del catalizador de recubrimiento, se seca el cuerpo portador recubierto, se calcina a temperaturas de entre 300 y 600°C y se reduce a temperaturas de entre 300 y 600°C en un gas que contiene hidrógeno.

La invención se ilustra detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se fabricó un catalizador de desplazamiento de metal precioso (catalizador A) del modo siguiente:

Se recubrió con 7,25 g de óxido de γ -aluminio un cuerpo en nido de abeja cerámico con 93 celdas/cm² y un volumen de 0,041 l mediante inmersión en una suspensión acuosa de óxido de γ -aluminio (superficie específica: 140 m²/g) y calcinación de 2 horas a 600°C. Después de la calcinación, se impregnó el cuerpo en nido de abeja recubierto con una disolución de Ce(NO₃)₂·6H₂O en agua y a continuación se calcinó durante 2 horas a 500°C. Se impregnó el cuerpo de moldeo calcinado entonces con una disolución de Pt(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃.

El recubrimiento activo catalítico del catalizador así fabricado tenía un peso total de 5,16 g, correspondiente a 126 g por l de volumen de cuerpo en nido de abeja. Contenía 1,2% en peso de Pt, 1,2% en peso de Pd, 2,4% en peso de Fe, 35,7% en peso de CeO₂ y 59,5% en peso de Al₂O₃.

Se ensayó el catalizador en las condiciones de una conversión a alta temperatura con carga de un reformado sintético. Se midió su selectividad por CO₂, S_{CO₂}, el rendimiento de CO, así como la tasa de conversión específica R_{CO} según la ecuación (4). Para la conversión a alta temperatura, se usó la siguiente composición de gases: 27,0% en vol. de H₂, 9,0% en vol. de CO, 9,0% en vol. de CO₂, 18,0% en vol. de H₂O, 37,0% en vol. de N₂. Se ensayaron los catalizadores a una velocidad espacial GHSV= 10.000 h⁻¹ y a una presión de 200 kPa absolutos.

Se calculó la selectividad por CO₂ S_{CO₂} de la reacción de monóxido de carbono con la ayuda de la presión parcial del dióxido de carbono p_{CO₂} y el metano p_{CH₄} formados como

$$S_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2} + p_{CH_4}} \quad (5)$$

ES 2 319 502 T3

TABLA 1

Conversión de CO de alta temperatura en catalizador A

T (°C)	S _{CO2} (%)	Rendimiento de CO (%)	R _{CO} (mol/g _{cat} ·s)
300	100	27	$3,0 \cdot 10^{-5}$
350	100	35	$4,0 \cdot 10^{-5}$
400	100	45	$4,8 \cdot 10^{-5}$

Ejemplo comparativo I

Se ensayó un catalizador de Fe/Cr comercial (catalizador B: comprimidos de 5 x 5 mm) en las mismas condiciones que el catalizador A.

TABLA 2

Conversión de CO a alta temperatura en catalizador B

T (°C)	S _{CO2} (%)	Rendimiento de CO (%)	R _{CO} (mol/g _{cat} ·s)
300	100	30	$2,2 \cdot 10^{-6}$
350	100	37	$2,7 \cdot 10^{-6}$
400	100	45	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Como muestran las tablas 1 y 2, ambos catalizadores muestran rendimientos de CO comparables. El catalizador A según la invención muestra sin embargo debido a su mayor actividad una tasa de conversión específica R_{CO} diez veces mayor en comparación con el catalizador B.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que comprende las siguientes etapas:

(i) reacción catalítica de monóxido de carbono y agua en una mezcla de gases que contiene hidrógeno con agua hasta dióxido de carbono e hidrógeno (conversión de monóxido de carbono) mediante conducción de la mezcla de gases por un catalizador de desplazamiento que posee una temperatura de trabajo para la conversión de monóxido de carbono y que contiene platino y/o paladio junto con hierro, así como óxido de cerio sobre óxido de aluminio finamente dividido como material portador, que se aplica en forma de un recubrimiento sobre un cuerpo portador inerte; y

(ii) conducción de la mezcla de gases obtenida como combustible a una celda de combustible.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material portador oxidante está dopado con óxidos activos redox de los metales cerio, circonio, titanio, vanadio, manganeso y hierro a una cantidad de 1 a 50% en peso, referida al peso total del material portador.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utilizan como cuerpos portadores inertes cuerpos en nido de abeja monolíticos de cerámica o metal, cuerpos de espuma cerámicos o metálicos de celda abierta, chapas metálicas, placas de intercambio de calor o elementos de forma irregular.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que en la etapa (i) la mezcla de gases se conduce a una velocidad espacial entre una velocidad espacial de marcha en vacío y 100.000 h^{-1} y a una presión entre presión atmosférica y 1.000 kPa sobre el catalizador, en el que la velocidad espacial se refiere al volumen del cuerpo portador recubierto con el catalizador.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura de trabajo del catalizador de desplazamiento se encuentra entre 180 y 300°C .

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla de gases contiene de 2 a 15% en vol. de monóxido de carbono.

7. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura de trabajo del catalizador de desplazamiento se encuentra entre 280 y 550°C .

8. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador de desplazamiento con una temperatura de trabajo entre 280 y 550°C se conecta a continuación con otro catalizador de desplazamiento con una temperatura de trabajo entre 180 y 300°C , y en el que la mezcla de gases se enfría a su temperatura de trabajo antes del contacto con el catalizador adicional.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que la mezcla de gases contiene de 2 a 40% en vol. de monóxido de carbono.