(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

PCT

(43) Fecha de publicación internacional
18 de Enero de 2007 (18.01.2007)

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2007/006838 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 21/06 (2006.01) *C01B 3/16* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *C10K 3/04* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2006/070102

(22) Fecha de presentación internacional:
7 de Julio de 2006 (07.07.2006)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
200501669 8 de Julio de 2005 (08.07.2005) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **DAZA BERTRAND, Loreto** [ES/ES]; Insto. de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus De Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **BENITO GONZÁLEZ, Manuel Jesús** [ES/ES]; Insto. de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus De Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **ISABEL GÓMEZ, Ruth** [ES/ES]; Insto. de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus De Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **PADILLA PALMA, Rita** [ES/ES]; Insto. de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus De Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:
— *con informe de búsqueda internacional*
— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) **Title:** CATALYSTS FOR CONVERSION OF CARBON MONOXIDE INTO HYDROGEN AND USE THEREOF IN THE CATALYTIC PROCESS FOR THE HYDROGEN ENRICHMENT OF A GAS CURRENT THAT CAN SUPPLY A FUEL CELL

(54) **Título:** CATALIZADORES PARA CONVERSIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO EN HIDRÓGENO Y SU USO EN EL PROCESO CATALÍTICO DE ENRIQUECIMIENTO EN HIDRÓGENO DE UNA CORRIENTE DE GAS QUE PUEDE ALIMENTAR UNA PILA DE COMBUSTIBLE.

(57) **Abstract:** The invention relates to catalysts for the conversion of carbon monoxide, using the water gas shift reaction, comprising a substrate, a promoter and an active phase. According to the invention, the substrate comprises at least one oxide having high surface mobility, the promoter comprises at least one rare earth oxide selected from the lanthanide group and the active phase comprises at least one oxide of a group VIII transition metal. The invention also relates to a method of producing hydrogen from a current containing carbon monoxide and water and to the use thereof in the removal of carbon monoxide from a current originating from a reforming process. The invention further relates to the use of said catalysts in a fuel processor in order to obtain hydrogen to supply a high-, medium- or low-temperature fuel cell.

(57) **Resumen:** Catalizadores para Ia conversión de monóxido de carbono mediante Ia reacción de desplazamiento del gas de agua (water gas shift), que comprende un sustrato, un agente promotor y una fase activa; el sustrato es al menos un óxido de elevada movilidad superficial, el agente promotor es al menos un óxido de tierras raras seleccionado del grupo de los lantánidos, y Ia fase activa comprende al menos un óxido de un metal de transición del grupo VIII. La invención también se refiere a un método para Ia producción de hidrógeno a partir de una corriente que contiene monóxido de carbono y agua, a su utilización en Ia eliminación de monóxido de carbono de una corriente procedente de un proceso de reformado, y al empleo de estos catalizadores en un procesador de combustible para Ia obtención de hidrógeno para alimentar una pila de combustible de alta, media o baja temperatura.

WO 2007/006838 A1

TITULO

CATALIZADORES PARA CONVERSIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO EN HIDRÓGENO Y SU USO EN EL PROCESO CATALÍTICO DE ENRIQUECIMIENTO EN HIDRÓGENO DE UNA CORRIENTE DE GAS QUE PUEDE ALIMENTAR UNA PILA DE COMBUSTIBLE

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención pertenece a los sectores de la producción de energía e industria química, en concreto de los catalizadores para la conversión de monóxido de carbono y producción de hidrógeno, por reacción de desplazamiento del gas de agua o *water gas shift*. La corriente gaseosa resultante puede ser empleada como combustible en pilas de combustible, o bien empleada en otros procesos petroquímicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La reacción de desplazamiento del gas de agua o *water gas shift* (WGS) se emplea a escala industrial desde los años 60 para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos o gaseosos, hidrógeno que se suele emplear para la producción de amoniaco o la hidrogenación de aceites. Últimamente ha cobrado gran interés por su utilización en procesadores de combustible para disminuir la concentración de CO de la corriente de gas de reformado, para obtener un hidrógeno de la pureza adecuada que pueda alimentar una pila de combustible. En concreto, para las de ácido fosfórico (PAFC) y poliméricas (PEMFC), el CO actúa como veneno del electrocatalizador anódico, por lo que su eliminación es crucial para este tipo de dispositivos.

Las pilas de combustible son dispositivos capaces de convertir de forma directa la energía química del combustible en energía eléctrica y térmica eliminando los pasos intermedios mecánicos que reducen de una manera importante la eficiencia del proceso. En el caso de una pila de combustible polimérica (PEMFC), un aspecto a resolver es aumentar su resistencia al envenenamiento por monóxido de carbono presente en la corriente de hidrógeno como impureza. El problema se está intentando resolver mediante el desarrollo electrocatalizadores más resistentes.

No obstante, si bien se ha logrado mejoría en su resistencia, es necesario resolver el problema intentando obtener corrientes de hidrógeno, generalmente producido a partir de procesos de reformado, más puras. Estas corrientes de hidrógeno de mayor pureza se pueden obtener empleando diversas técnicas: reactores membrana, adsorción a alta presión (*Pressure Swing Adsorption,* PSA), conversión catalítica de monóxido de carbono mediante reacción *water gas shift* (WGS) y oxidación selectiva de monóxido de

carbono (COPROX). En el estado actual de la técnica, los reactores de tipo membrana suelen emplear membranas de paladio para separar el hidrógeno de la corriente de reformado, membranas que técnicamente son muy difíciles de preparar y debido a su alto contenido en paladio tienen un elevado coste. Los sistemas PSA logran corrientes de elevada pureza pero son sistemas que trabajan a presión, mientras que la reacción de reformado de hidrocarburos se ve favorecida termodinámicamente a bajas presiones. Por tanto, una solución viable técnica y económicamente sería el empleo de las reacciones de WGS y COPROX.

La función de la reacción WGS en este tipo de procesos es aumentar la concentración de hidrógeno y disminuir la concentración de CO. Es una reacción levemente exotérmica en la que el monóxido de carbono reacciona con vapor de agua para dar lugar a hidrógeno y dióxido de carbono. Para poder alcanzar conversiones lo más próximas al equilibrio, esta reacción suele llevarse a cabo en dos etapas, a alta y baja temperatura, con una refrigeración intermedia. Al tratarse de una reacción exotérmica, su empleo en un proceso global para la obtención de hidrógeno, además de reducir la concentración de monóxido de carbono, mejoraría el balance energético del proceso en comparación a otro tipo de sistemas tales como los PSA.

La reacción WGS de alta temperatura (HT-WGS) se suele llevar a cabo entre 500ºC-300ºC con catalizadores tipo Fe/Cr, mientras que la reacción WGS de baja temperatura (LT-WGS) se suele llevar a cabo en el intervalo 300ºC-180ºC con catalizadores tipo Cu/Zn/Al. Este tipo de catalizadores suelen presentar como problema que han de ser previamente estabilizados tanto en la etapa de puesta en marcha como en la parada del reactor, ya que ambos son pirofóricos. Otros problemas son la estabilidad del catalizador (este tipo de sistemas presentaban procesos de desactivación prolongados, lo que implica sobredimensionar los reactores para poder compensar tal efecto) y la selectividad (es la posible aparición de reacciones secundarias, como la reacción de metanación, eliminando CO a costa de un consumo de hidrógeno). En cuanto al proceso, cabe destacar la velocidad espacial. En el caso de la reacción HT-WGS el proceso se suele llevar a cabo a velocidades del orden de 6.000 h^{-1}, mientras que la reacción LT-WGS se suele llevar a cabo en torno a 3.000 h^{-1}. Si se tiene en cuenta que la velocidad espacial en el proceso de reformado para la obtención de hidrógeno es del orden de 100.000 h^{-1}, la reacción WGS sería la etapa controlante del proceso y sería la determinante del volumen final del sistema o procesador de combustible. Como

resultado de la reacción HT-WGS, es habitual obtener concentraciones de CO del orden de 3-4%, disminuyendo hasta el 0,5-1% en la etapa LT-WGS

Otro aspecto primordial en el desarrollo de catalizadores para la reacción WGS es que el catalizador debe poseer elevada actividad y estabilidad en presencia de una corriente de alimentación rica en hidrógeno y en la que pueden estar presentes compuestos que provengan del proceso de reformado de hidrocarburos o alcoholes. Cabe destacar que la mayor parte de los catalizadores descritos en la bibliografía han sido estudiados en condiciones ideales, es decir, en presencia de CO y agua exclusivamente.

Entre las patentes relacionadas con el objeto de esta invención caben destacar las siguientes:

W.F. Ruettinger *et al.* (*Suppression of Methanation Activity of Platinum Group Metal Water-Gas-Shift Catalysts,* US 6.790.432 B2, Sep. 14, 2004*)* emplean catalizadores basados en metales del grupo del platino soportados sobre óxido de cerio o ceria-zirconia; a pesar de utilizar como agente inhibidor de la reacción de metanación óxido de titanio o galio, se forman pequeñas cantidades de metano.

D.B. Rogers *et al.* (*Water gas shift catalyst on a lanthanum-doped anatase titanium dioxide support for fuel cells application,* US 2005/0119119 A1, Jun. 2, 2005) desarrollan un catalizador de platino y renio soportado sobre óxido de titanio (anatasa) y dopado con óxido lantano con el objeto de aumentar la estabilidad y reducir la concentración de CO a niveles inferiores a 50 ppm en base seca; no se presentan resultados que permitan comprobar que se ha alcanzado el objetivo, aunque afirman que entre 225 y 275ºC la estabilidad del catalizador desarrollado es tres veces superior a otros catalizadores previamente desarrollados.

Lee *et al.* (*Catalyst for water gas shift reaction and method for converting carbon monoxide and water to hydrogen and carbon dioxide*, US 2004/0105804 A1, Jun. 3, 2004*)*, describen la preparación y empleo de un catalizador basado en platino (0,5-5%), promovido por renio (0,1-3%) y soportado sobre $Cu/ZnO/Al_2O_3$; se alcanzan conversiones del 90% a 300ºC.

Mizobuchi *et al.* (*Catalyst for removing carbon monoxide in hydrogen rich gas an production method therefor*, US 6.713.032 B2, Mar. 30, 2004), describen la preparación

y uso de un catalizador de platino (0,05-3%) soportado sobre óxido de titanio (rutilo) y promovido por renio (0,01-10%); alcanzan conversiones de CO superiores al 90% a 250ºC, a velocidades espaciales comprendidas entre 5000 h^{-1} y 10000 h^{-1}.

Igarashi *et al.* (*Catalyst for water gas shift reaction, method for removing carbon monoxide in hydrogen gas and fuel cell generation system*, US 2005/0031920 A1, Feb. 10, 2005), con prácticamente los mismos autores que en la anterior patente, amplían su campo de utilización a la alimentación de hidrógeno de elevada pureza a pilas de combustible. Conversiones superiores al 90% en el rango 250-350ºC, sin desactivación en 5 horas de reacción.

T.L. Walsh *et al.* (*Water gas shift catalyst for fuel cells application,* US 2005/0119118 A1, Jun. 2, 2005) desarrollan un catalizador de platino-renio (20%, entre 1 Pt:0,9 Re y 5 Pt:1 Re) y lantano (0,1-20% La_2O_3) soportado sobre óxido de titanio (rutilo). No se presentan resultados de reacción, pero comentan que el catalizador desarrollado es eficiente para la conversión de CO en CO_2 en el rango de temperaturas 225-275ºC.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN:

La presente invención tiene por objeto el desarrollo de nuevos catalizadores no pirofóricos altamente activos, selectivos y estables para la conversión de monóxido de carbono en hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua o reacción *water gas shift* (WGS), sin que tenga lugar la reacción de metanación cuando se opera con corrientes gaseosas ricas en hidrógeno, que por ejemplo puede provenir de un proceso de refomado, y que puede alimentar una pila de combustible; un procedimiento de preparación de dichos catalizadores y el uso de estos catalizadores en tal proceso catalítico.

De acuerdo con la invención, el catalizador es un sólido que comprende una fase activa perteneciente al grupo VIII, un soporte seleccionado del grupo de óxidos inorgánicos compuesto de alúmina, sílice, óxido de zirconio o combinaciones de ellos, y un agente promotor seleccionado del grupo de los óxidos de tierras raras.

Este catalizador, empleado en procesos catalíticos de conversión de monóxido de carbono, presenta una alta actividad catalítica, alta selectividad a hidrógeno, sin formación de metano por hidrogenación de CO, y alta estabilidad, sin desactivación apreciable tras 500 horas de operación en continuo, porque contiene uno o varios

metales de transición del grupo VIII compuesto por platino, paladio, rutenio, cobalto y níquel como fase activa, utiliza como sustrato un óxido de elevada movilidad superficial, y como promotor uno o varios metales de tierras raras seleccionadas del grupo de los lantánidos. Preferentemente el metal de transición utilizado como fase activa es el platino, el sustrato utilizado como soporte es el óxido de zirconio o el óxido de zirconio y el óxido de silicio, y el metal de tierras raras utilizado como promotor es el lantano o el cerio.

De acuerdo con una preparación del catalizador, éste puede comprender de un 0,1 a un 10% en peso de la fase activa y de un 0 a un 30% en peso del agente promotor. Preferentemente, el catalizador comprende de un 0,1 a un 5% en peso de la fase activa y de un 0 a un 20% en peso del agente promotor. En una preparación preferida el catalizador comprende de un 0,1 a 2% en peso de la fase activa y de un 0 a 15% en peso del agente promotor. En una realización práctica preferida el catalizador comprende de un 0,3 a 1% en peso de la fase activa y de un 0 a 10% en peso del agente promotor soportado sobre óxido de zirconio o sobre óxido de zirconio y óxido de silicio.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del catalizador con las características antes descritas. Este procedimiento comprende una primera etapa en la que el sustrato de elevada movilidad superficial se modifica con el agente promotor para obtener el soporte modificado; una segunda etapa por la se incorpora al soporte modificado una sal de la fase activa de forma homogénea obteniendo un precursor catalítico que se somete a una etapa de secado. En una tercera etapa el catalizador resultante puede ser calcinado y posteriormente reducido.

La presente invención también se refiere a la utilización del catalizador con las propiedades anteriormente descritas, en un método para la producción de hidrógeno a partir de una corriente que contiene monóxido de carbono y agua, por la que se obtiene conversión total de CO a partir de 250ºC sin formación de metano.

La presente invención también se refiere a la utilización del catalizador con las propiedades anteriormente descritas, en un método para la eliminación de monóxido de carbono de una corriente de gas rica en hidrógeno, que puede provenir por ejemplo de un proceso de reformado, mediante la reacción de CO con agua para formar hidrógeno, sin que tenga lugar la formación de metano por reacción del monóxido de carbono con

hidrógeno, aumentando por tanto la producción de hidrógeno en la corriente de gas alimentada.

En una parte del proceso la corriente gaseosa compuesta por hidrógeno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono, entra en contacto con el catalizador alcanzando una conversión de CO superior al 90% a 300ºC sin formación de metano, eliminando el CO de la corriente gaseosa por reacción *water gas shift* hasta concentraciones en torno al 0,5% en una sola etapa. En ensayos de larga duración de más de 500 horas en las mismas condiciones, se mantiene la actividad y selectividad del catalizador, sin apreciarse signos de desactivación y sin formación de metano, con producción de hidrógeno y eliminación de CO a niveles del orden del 0,5% en la corriente gaseosa final.

La presente invención también se refiere al empleo de estos catalizadores en un procesador de combustible para la obtención de hidrógeno que puede alimentar una pila de combustible de alta, media o baja temperatura.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN:

Fig. 1. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra del ejemplo 1.

Fig. 2. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra del ejemplo 2.

Fig. 3. Distribución de poros correspondiente a la muestra del ejemplo 2

Fig. 4. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra del ejemplo 3.

Fig. 5. Conversión de CO en función de la temperatura, para una alimentación CO-H_2O (ejemplo 4)

Fig. 6. Selectividad a H_2, CO, CH_4, y CO_2 en función de la temperatura, para una alimentación CO-H_2O (ejemplo 4)

Fig. 7. Conversión de CO en función de la temperatura, para una alimentación de gas procedente de reformado (ejemplo 5).

Fig. 8. Selectividad a H_2, CO, CH_4, y CO_2 en función de la temperatura, para una alimentación de gas procedente de reformado (ejemplo 5).

Fig. 9. Conversión de CO en un ensayo de vida de 500 h con una alimentación de gas procedente de reformado (ejemplo 6).

Fig.10. Selectividad a H_2, CO, CH_4, y CO_2 en función de la temperatura, en un ensayo de vida de 500 h con una alimentación de gas procedente de reformado (ejemplo 6).

EJEMPLO 1

Se pesan 10 g de soporte de 10%Ce-ZrO_2, se calcina a 700 ºC durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min. Se pesan 0,129 g H_2Cl_6Pt x nH_2O a un 99,9% de pureza para obtener un contenido en platino de 0,5%. Se disuelven en 50 ml de agua destilada. Se introduce la disolución de sal precursora de platino en el matraz del rotavapor. La presión es de 380 mm Hg y la temperatura del baño termostático de 50 ºC. Una vez evaporado el disolvente, se introduce el catalizador en una estufa a 110 ºC durante 12 h para eliminar el disolvente residual y se calcina a 500 ºC durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min. El catalizador se caracterizó por difracción de rayos X (Fig. 1).

El equipo empleado en estos análisis consiste en un difractómetro de la marca SEIFERT 3000P acoplado a un sistema informático para la adquisición y tratamiento de los datos. Se tomará registro de los difractogramas para ángulos comprendidos entre 4º y 80º empleando la radiación CuKα de longitud de onda λ=0,154005980 mm. La identificación de las fases cristalinas se ha realizado tomando como referencia las base de datos de difracción de rayos X del Joint Comitee on Powder Drifraction Standard 1971, gestionada mediante un programa informático denominado PDFWIN.

El catalizador se caracterizó texturalmente para la determinación del área superficial BET por adsorción de nitrógeno, presentando una superficie específica de 57 m^2/g.

EJEMPLO 2

Se pesan 10 g de soporte de ZrO_2-SiO_2 se calcina a 700 ºC durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min. Se pesan 7,875 g de sal de $Ce(NO_3)_3$ x $6H_2O$ con el 99% de pureza y se disuelven en 50 ml de agua destilada. Se introduce la disolución de sal precursora en el matraz de un rotavapor. La presión es de 380 mm Hg y la temperatura del baño termostático de 50 ºC. Una vez evaporado el disolvente, se introduce el catalizador en una estufa a 110 ºC durante 12 h para eliminar el disolvente residual y se calcina a 500 ºC durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min. Se pesan 0,161 g H_2Cl_6Pt x nH_2O a un 99,9% de pureza para obtener un contenido en platino de 0,5%. Se disuelven en 50 ml lavando. Se introduce la disolución de sal precursora de platino en el matraz del rotavapor que ya contiene el soporte modificado por el promotor. Una vez eliminado el disolvente, se recoge el catalizador, se seca 12 h a 110ºC y se calcina a 500ºC durante 2 horas. El catalizador se caracterizó por difracción de rayos X (Fig. 2).

El catalizador se caracterizó texturalmente para la determinación del área superficial BET por adsorción de nitrógeno, presentando una superficie específica de 32 m^2/g, y se determinó la distribución de poros (Fig. 3).

EJEMPLO 3

Se pesan 10 g de soporte de 10%La-ZrO_2 se calcina a 800 ºC durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min. Se pesan 0,129 g H_2Cl_6Pt x nH_2O a un 99,9% de pureza para obtener un contenido en platino de 0,5%. Se disuelven en 50 ml. La mezcla es tratada en un rotavapor a una presión de 380 mm Hg, siendo la temperatura del baño de 50 ºC, hasta sequedad total. El catalizador es secado en estufa a 110 ºC durante 12 h y posteirormente calcinado a 500 ºC durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min.

El catalizador se caracterizó por difracción de rayos X (Fig. 4).

El catalizador se caracterizó texturalmente para la determinación del área superficial BET por adsorción de nitrógeno, presentando una superficie específica 56 m^2/g.

EJEMPLO 4

Se introduce 0,38 g de catalizador preparado según el ejemplo 2 con un tamaño de partícula comprendido entre 0,42 mm y 0,56 mm en un reactor tubular. Se somete a tratamiento de reducción *in situ* con una corriente de hidrógeno de 100 ml durante dos horas a 500 ºC. Se alimenta 0,118 ml/min de agua a 25 ºC y 8,7 ml/min de monóxido de carbono en condiciones normales, con una velocidad espacial (GHSV) de 35.000 h^{-1}, variando la temperatura de reacción entre 150 ºC y 350 ºC. Los datos obtenidos de conversión de CO en función de la temperatura, así como la selectividad a los distintos productos se presentan en las Figuras 5 y 6, respectivamente. Se observa conversión total de CO a partir de 250 ºC sin producción de metano.

EJEMPLO 5

Se introduce 1 g de catalizador preparado según el ejemplo 2 con un tamaño de partícula comprendido entre 0,42 mm y 0,56 mm en un reactor tubular. Se somete a tratamiento de reducción *in situ* con una corriente de hidrógeno de 100 ml durante 2 horas a 500ºC. Se alimenta una mezcla característica de reformado con los siguientes caudales: 0,118 ml/min de agua a 25 ºC y 97,2 ml/min de hidrógeno, 29,7 ml/min de dióxido de carbono, 8,7 ml/min de monóxido de carbono y 3,0 ml/min de metano en condiciones normales, con una velocidad espacial (GHSV) de 24.000 h^{-1}, variando la

temperatura de reacción entre 150 ºC y 350 ºC. La conversión y selectividad obtenidas en función de la temperatura se presentan en las Figuras 7 y 8, respectivamente. Se alcanza una conversión del 90% a 300 ºC sin producción de metano, aumentando la selectividad a H_2 y CO_2, productos finales de la reacción de *water gas shift*.

EJEMPLO 6

Se introduce 1 g de catalizador preparado según el ejemplo 2 con un tamaño de partícula comprendido entre 0,42 mm y 0,56 mm en un reactor tubular. Se somete a tratamiento de reducción *in situ* con una corriente de hidrógeno de 100 ml durante 2 horas a 500 ºC. Se alimenta una mezcla característica de reformado con los siguientes caudales: 0,118 ml/min de agua a 25 ºC y 97,2 ml/min de hidrógeno, 29,7 ml/min de dióxido de carbono, 8,7 ml/min de monóxido de carbono y 3,0 ml/min de metano en condiciones normales, con una velocidad espacial (GHSV) de 24.000 h^{-1}, operando a 300 ºC durante 500 h. La conversión de CO se mantiene estable a un valor del 94,5% (Figura 9) sin producción de metano y manteniéndose la selectividad a H_2 y CO_2, productos finales de la reacción de *water gas shift*, constantes (Figura 10).

REIVINDICACIONES:

1. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, caracterizado por que en la fase activa interviene algún elemento del grupo del VIII soportada en óxidos del grupo de los inorgánicos.

2. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según la reivindicación 1 caracterizado por que se utiliza preferentemente platino como fase activa.

3. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por que la concentración de la fase activa está comprendida entre 0,1-10%.

4. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que el soporte inorgánico empleado es un soporte mesoporoso de elevada movilidad superficial con estructura cristalina modificada.

5. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que el soporte inorgánico empleado ha sido seleccionado del grupo de óxidos inorgánicos compuesto de alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxidos de tierras raras o combinaciones de ellos.

6. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que el soporte inorgánico empleado está constituido preferentemente por óxido de zirconio o por óxido de zirconio y óxido de silicio.

7. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por que el soporte inorgánico empleado está modificado por un óxido de tierras raras, preferiblemente cerio o lantano.

8. Catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que primero se impregna sobre el soporte inorgánico una disolución acuosa de la sal precursora de un lantánido, y después una disolución acuosa de una sal precursora de un metal perteneciente al grupo VIII.

9. Procedimiento para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se consigue una alta conversión de monóxido de carbono, sin reacción de metanación, a temperaturas comprendidas entre 250-300 ºC y presión atmosférica.

10. Procedimiento para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado por que se consiguen elevadas velocidades espaciales manteniendo altas conversión de monóxido de carbono, estabilidad y selectividad, a temperaturas comprendidas entre 250-300 ºC y presión atmosférica.

11. Procedimiento para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado por que la corriente gaseosa puede contener además compuestos procedentes de una reacción de reformado como hidrógeno, metano y dióxido de carbono.

12. Utilización del catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de hidrógeno a partir de una corriente que contiene monóxido de carbono y agua.

13. Utilización del catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 12 para el enriquecimiento en hidrógeno de una corriente de gas rica en hidrógeno como la proveniente de un proceso de reformado.

14. Utilización del catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 13 para la eliminación de monóxido de carbono de una corriente de gas rica en

hidrógeno, como la proveniente de un proceso de reformado, sin que tenga lugar la reacción de metanación.

15. Utilización del catalizador selectivo para la conversión de monóxido de carbono, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua, según las reivindicaciones 1 a 14 en un procesador de combustible para la obtención de hidrógeno para alimentar una pila de combustible de alta, media o baja temperatura.

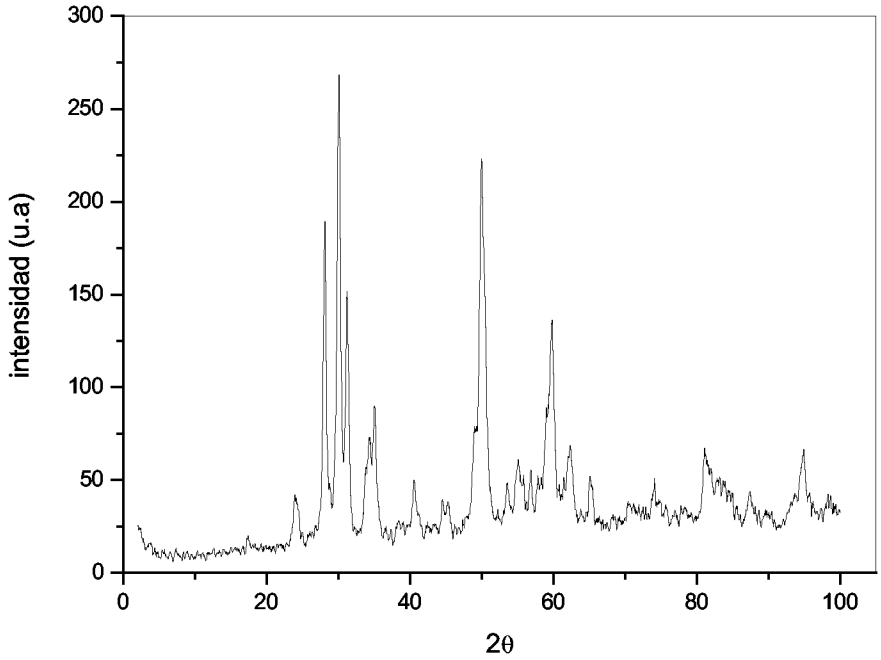


Figura 1

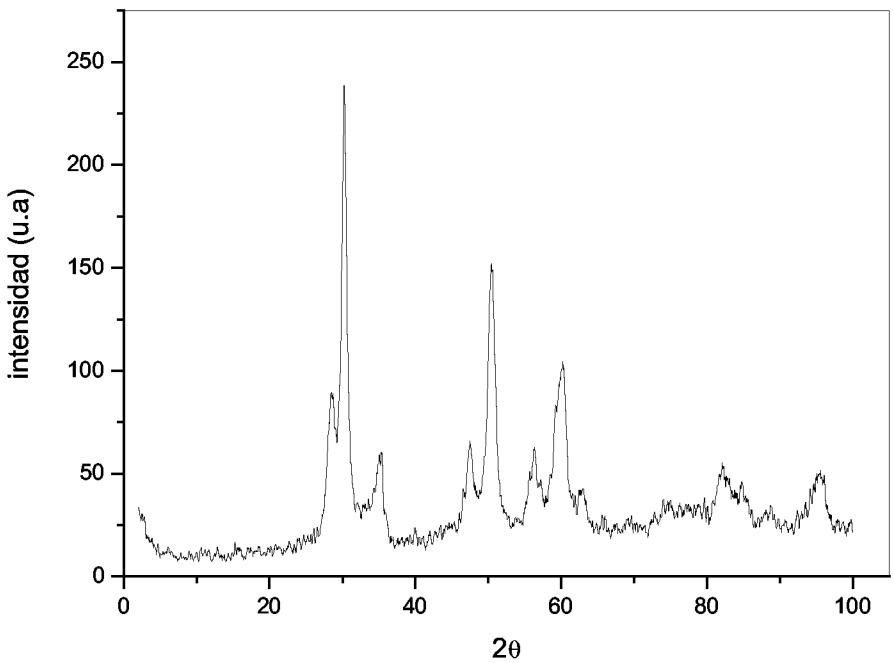


Figura 2

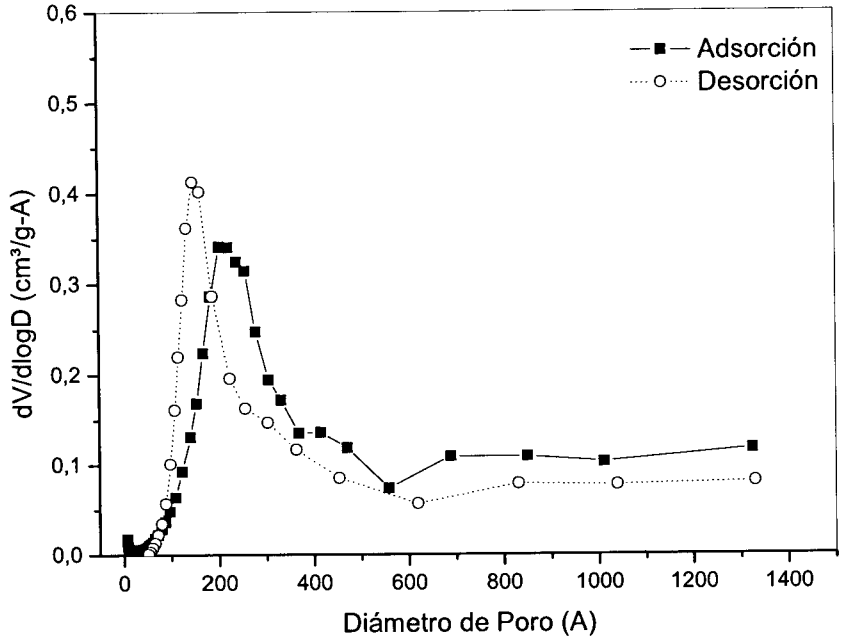


Figura 3

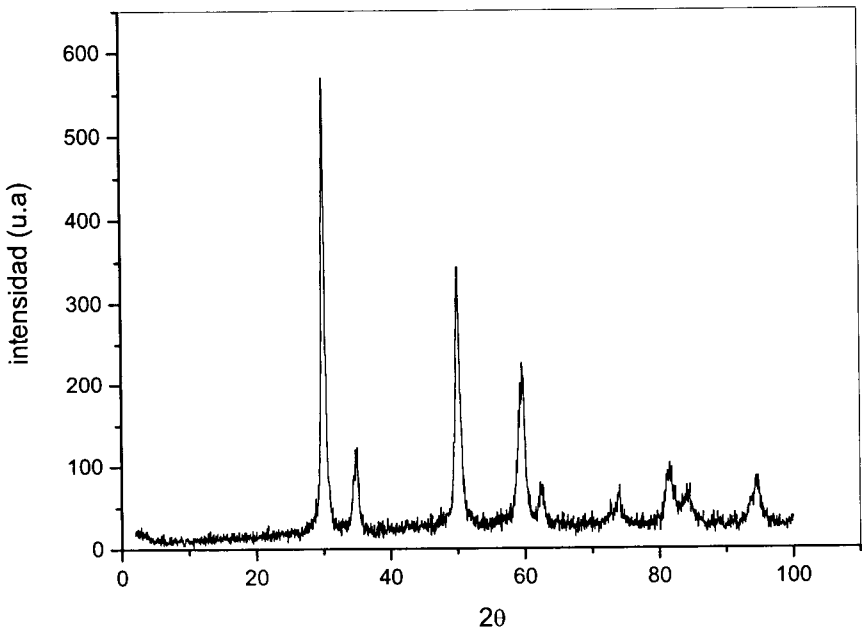


Figura 4

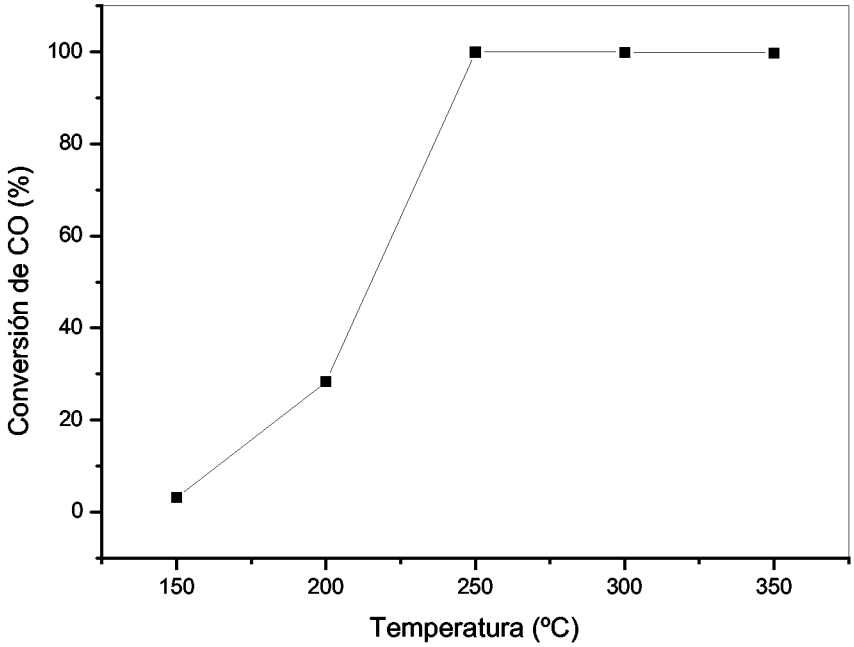


Figura 5

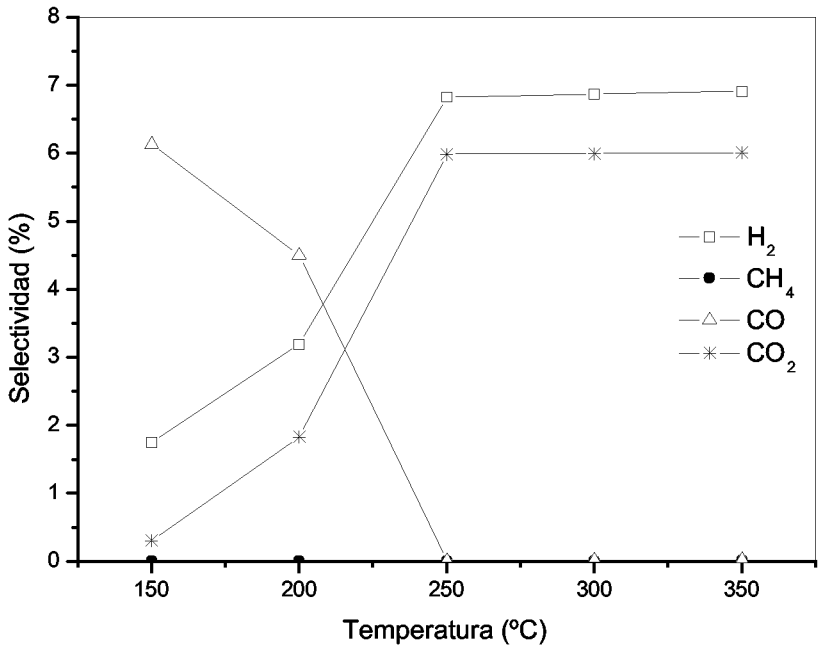


Figura 6

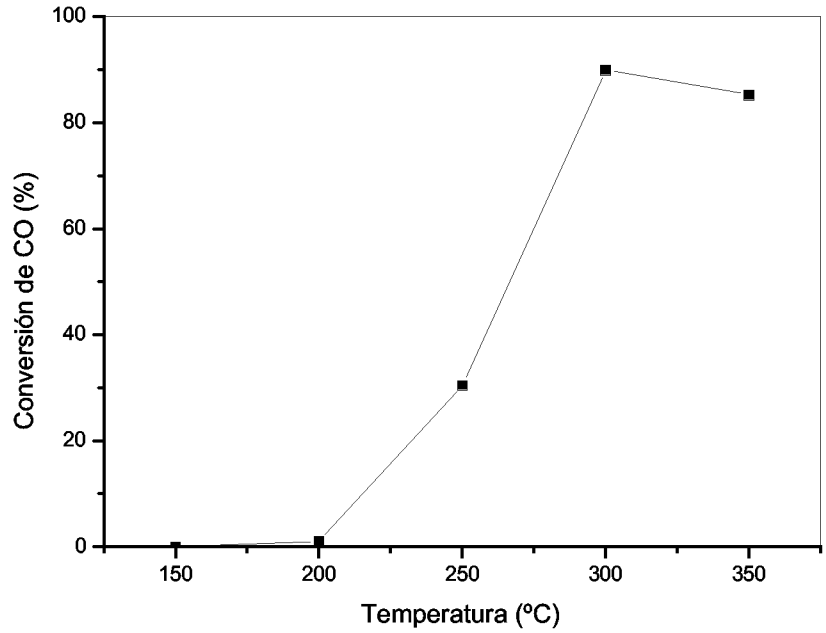


Figura 7

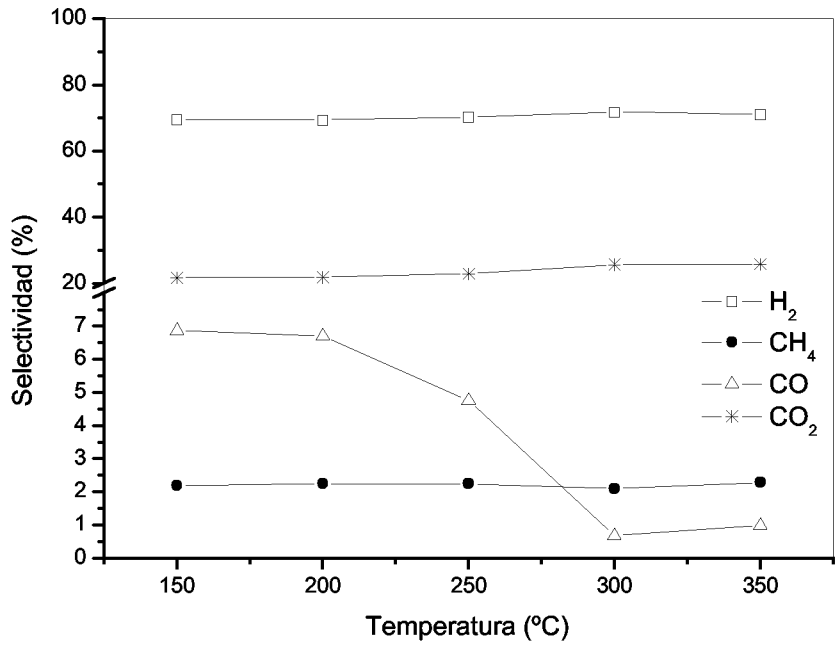


Figura 8

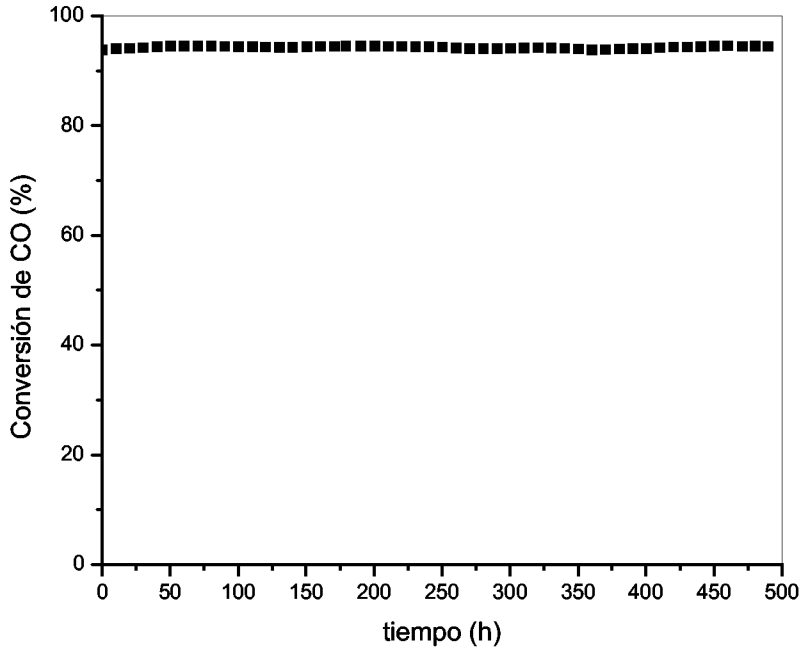


Figura 9

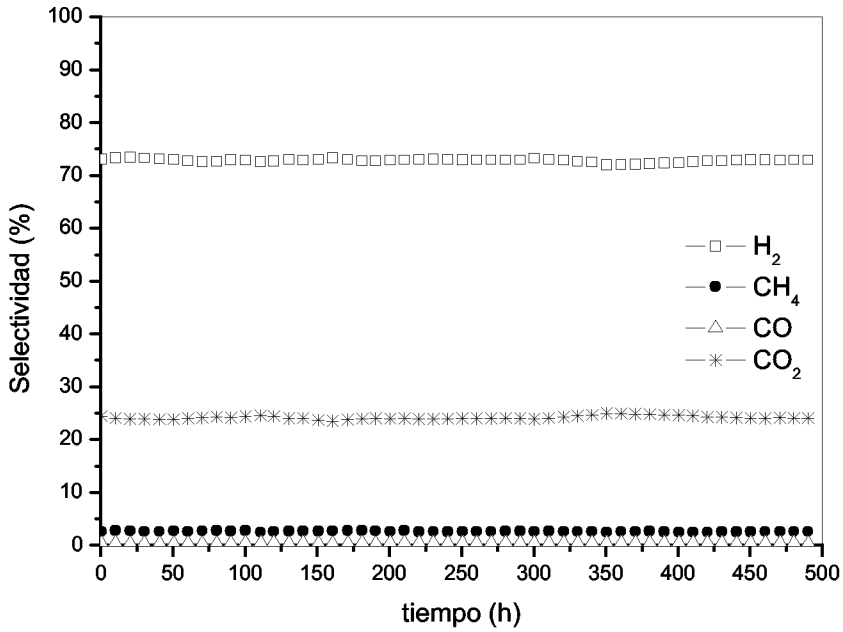


Figura 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2006/070102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

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)
C01B, C10K, B01J, H01M

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)

CIBEPAT,EPODOC,CAPLUS,WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1161991 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS) 12.12.2001, pages 2-4, examples, claims 1-3,6,9,11	1-15
X	US 2003/0186804 A1 (J. P. WAGNER et al.) 02.10.2003, pages 2,6, examples 1,2, claims 1-4,6-12,44-46	1-15
X	US 2005/0005520 A1 (A. FAUR-GHENCIU et al.) 13.01.2005, page 1, column 2-page 2, column 1, claims 1,6-11,36-41	1-8,12,14
X	S. Y. CHOUNG et al., "Pt-Re bimetallic supported on CeO2-ZrO2 mixed oxides as water-gas shift catalysts", Catalysis Today, 30.01.2005, vol. 99, nº 3-4, pages 257-262	1-12

☐ 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 document 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 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
25 octubre 2006 (25-10-2006)	(07-11-2006)
Name and mailing address of the ISA/ O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. Facsimile No. 34 91 3495304	Authorized officer E. Dávila Muro Telephone No. + 34 91 3495545

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2006/070102

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1161991 A	12.12.2001	WO 0054879 A	21.09.2000
		CA 2336847 A	21.09.2000
		WO 0103828 A	18.01.2001
		CN 1306457 A	01.08.2001
		CN 1174802 C	10.11.2004
		JP 2003200048 A	15.07.2003
		JP 3215680 B	09.10.2001
		EP 20000909671	16.03.2000
		US 6777117 B	17.08.2004
		US 2005031920 A	10.02.2005
US 2003186804 A	02.10.2003	WO 03082461 A	09.10.2003
		AU 2003220515 A	13.10.2003
		US 2004147394 A	29.07.2004
		DK 200401650 A	27.10.2004
		GB 2402083 A	01.12.2004
		DE 10392445 T	19.05.2005
		JP 2005521548 T	21.07.2005
US 2005005520 A	13.01.2005	GB 2406063 A	23.03.2005
			23.03.2005
			23.03.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2006/070102

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)
C10K 3/04 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/070102

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01B, C10K, B01J, H01M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

CIBEPAT,EPODOC,CAPLUS,WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	EP 1161991 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS)12.12.2001, páginas 2-4, ejemplos, reivindicaciones 1-3,6,9,11	1-15
X	US 2003/0186804 A1 (J. P. WAGNER et al.) 02.10.2003, páginas 2,6, ejemplos 1,2, reivindicaciones 1-4,6-12,44-46	1-15
X	US 2005/0005520 A1 (A. FAUR-GHENCIU et al.) 13.01.2005, página 1, columna 2-página 2, columna 1, reivindicaciones 1,6-11, 36-41	1-8,12,14
X	S. Y. CHOUNG et al., "Pt-Re bimetallic supported on CeO_2-ZrO_2 mixed oxides as water-gas shift catalysts", Catalysis Today, 30.01.2005, vol. 99, nº 3-4, páginas 257-262	1-12

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
25 octubre 2006 (25-10-2006)	07 NOVIEMBRE 2006 (07-11-2006)
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. Nº de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado E. Dávila Muro Nº de teléfono + 34 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/070102

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 1161991 A	12.12.2001	WO 0054879 A	21.09.2000
		CA 2336847 A	21.09.2000
		WO 0103828 A	18.01.2001
		CN 1306457 A	01.08.2001
		CN 1174802 C	10.11.2004
		JP 2003200048 A	15.07.2003
		JP 3215680 B	09.10.2001
		EP 20000909671	16.03.2000
		US 6777117 B	17.08.2004
		US 2005031920 A	10.02.2005
US 2003186804 A	02.10.2003	WO 03082461 A	09.10.2003
		AU 2003220515 A	13.10.2003
		US 2004147394 A	29.07.2004
		DK 200401650 A	27.10.2004
		GB 2402083 A	01.12.2004
		DE 10392445 T	19.05.2005
		JP 2005521548 T	21.07.2005
US 2005005520 A	13.01.2005	GB 2406063 A	23.03.2005
			23.03.2005
			23.03.2005

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/070102

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)
C10K 3/04 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)