

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/059268 A1

(43) Fecha de publicación internacional
21 de abril de 2016 (21.04.2016) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

B01J 23/52 (2006.01) **B01D 53/62** (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) **C01B 3/16** (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) **H01M 8/06** (2016.01)
B01J 21/04 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/000138

(22) Fecha de presentación internacional:
14 de octubre de 2015 (14.10.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201400824
14 de octubre de 2014 (14.10.2014) ES

(71) Solicitantes: **UNIVERSIDAD DE SEVILLA** [ES/ES]; Secretariado de Transferencia de Conocimiento y Emprendimiento, Paseo de las Delicias s/n (Pabellón de Brasil), 41013 Sevilla (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICA** [ES/ES]; c/Serrano 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **ODRIOZOLA GORDÓN, José Antonio**; Dpto, de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, 41013 - Sevilla (ES). **SVETLANA LYUBOMIROVA, Ivanova**; Dpto, de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, 41013 - Sevilla (ES). **SANTOS MUÑOZ, José Luis**; Dpto, de Química Inorgánica, Facultad de Química, C/ Profesor García González 1, 41013 - Sevilla (ES). **CENTENO GALLERO, Miguel Ángel**; Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja., C/Amérteo Vespucio, 49, 41092 Sevilla (ES). **RAMÍREZ REINA, Tomás**; Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja., C/Amérteo Vespucio, 49, 41092 Sevilla (ES). **TODOROVA TABAKOVA, Tatyana**; Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., Bldg. 11, Sofia 1113 (BG). **DANAIOV IDAKIEV, Vasko**; Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., Bldg. 11, Sofia 1113 (BG). **IVANOV BOGOEV, Ivan**; Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., Bldg. 11, Sofia 1113 (BG).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Ruben Dario, 4, 28010 Madrid (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: GOLD CATALYST SUPPORTED IN CUO/ZNO/AL₂O₃, PRODUCTION METHOD AND USE THEREOF

(54) Título : CATALIZADOR DE ORO SOPORTADO EN CUO/ZNO/AL₂O₃, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USO

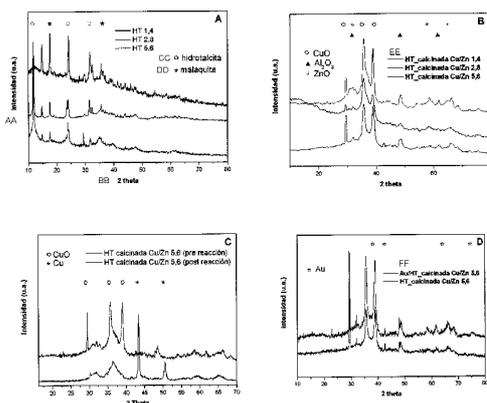


Figura 1

AA Intensity (a.u.)
BB 2 theta
CC hydrotalcite
DD malachite
EE HT-calcinada Cu/Zn 1.4, HT-calcinada Cu/Zn 2.8, HT-calcinada Cu/Zn 5.6
FF Au/HT-calcinada Cu/Zn 5.6, HT-calcinada Cu/Zn 5.6
HT 1.4 HT 1.4
HT 2.8 HT 2.8
HT 5.6 HT 5.6
HT-calcinada Cu/Zn 5.6 (pre-reacción) Calcinada HT Cu/Zn 5.6 (pre-reacción)
HT-calcinada Cu/Zn 5.6 (post-reacción) Calcinada HT Cu/Zn 5.6 (post-reacción)

(57) Abstract: The invention relates to the synthesis and application of gold catalysts supported in mixed CuO/ZnO/Al₂O₃ oxides prepared on the basis of their corresponding solids with a hydrotalcite structure as catalysts in the displacement reaction of gas from water, for use in fuel processors coupled to fuel cells.

(57) Resumen: La presente invención se refiere la síntesis y aplicación de catalizadores de oro soportado en óxidos mixtos CuO/ZnO/Al₂O₃ preparados a partir de sus correspondientes sólidos con estructura hidrotalcita como catalizadores en la reacción de desplazamiento de gas de agua, para uso en procesadores de combustible acoplados a celdas de combustibles.



WO 2016/059268 A1



(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): 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 (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (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).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

Título

Catalizador de oro soportado en CuO/ZnO/Al₂O₃, procedimiento de preparación y uso

Sector de la técnica

5 La invención se encuadra en el sector técnico de las energías renovables, más concretamente en el desarrollo de catalizadores y su aplicación en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) para uso en procesadores de combustible acoplados a celdas de combustibles.

10 Estado de la técnica

Actualmente, las celdas de combustible tipo PEM alimentadas con hidrógeno son unos de los dispositivos de producción de energía más atractivos, debido a su alta eficiencia energética y bajos niveles de emisión de contaminantes y son candidatos a jugar un papel relevante en el sistema energético del futuro.

15 El hidrógeno para ser usado como combustible puede ser generado a partir de combustibles fósiles (tales como carbón, hidrocarburos y gas natural) o a partir de otras fuentes renovables, tales como la biomasa. A día de hoy, los procesos más usados con este fin, siguen siendo los de reformado al vapor, auto reformado y oxidación parcial de alcoholes e hidrocarburos, aunque, en un futuro próximo, el uso
20 de las fuentes renovables deben ser y serán las mayoritarias. Por otra parte, la corriente de hidrógeno producida en el reformador contiene no sólo hidrógeno, sino también otros gases, típicamente CO₂, H₂O y CO, en cantidades variables, dependiendo del proceso de reformado, condiciones de operación y combustible usado, pudiendo llegar a tener contenidos del 15-25% CO₂, 10-30% H₂O y 3-10% CO. Por otro lado, las
25 celdas de combustibles PEM requieren ser alimentadas con una corriente de hidrógeno casi pura, pues la tolerancia a determinados componentes es muy baja. En concreto, la presencia de monóxido de carbono (CO) en la corriente, incluso a niveles de traza (típicamente >10ppm resulta ser un veneno para el catalizador del ánodo de la pila (normalmente basado en Pt o Pt-Ru), pues se adsorbe sobre éste lo que conduce
30 a la desactivación de la celda. Aunque se han estudiado métodos físicos para la

eliminación de CO de estas corrientes, los procesos catalíticos se han mostrado más eficientes, tales como la reacción de desplazamiento de gas de agua (*Water Gas Shift*, WGS, Ecuación 1) y la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ (*Preferential CO Oxidation*, PrOx, Ecuación 2).



Uno de los aspectos más estudiados, es el desarrollo de catalizadores altamente eficientes y novedosos para la reacción del desplazamiento de gas de agua (WGS).

10 El proceso WGS constituye la etapa obligatoria de la limpieza (eliminación) de CO de las corrientes de hidrógeno, pues a la unidad de WGS pueden llegar cantidades de hasta 9-11% de CO. Dos aspectos son relevantes de acuerdo a las características de la reacción y al carácter integrado del proceso de producción y limpieza de hidrógeno.

1) Con respecto a la propia reacción, se trata de un proceso reversible y exotérmico
 15 ($\Delta H_o = -41.2 \text{ kJ/mol}$). Debido precisamente a que estamos ante un proceso moderadamente exotérmico, la reacción de WGS está termodinámicamente desfavorecida a altas temperaturas. Sin embargo, desde la perspectiva cinética, el proceso catalítico es más favorable a *temperaturas* elevadas. Por tanto, con objeto de superar esta limitación termodinámica, manteniendo velocidades de reacción
 20 elevadas, la reacción se desarrolla habitualmente en múltiples etapas adiabáticas, así por ejemplo, el desplazamiento a alta temperatura (HTS, del inglés "*high temperatura shift*") es normalmente la primera etapa con temperaturas de operación elevadas (350°C-600°C), mientras que el desplazamiento a bajas temperaturas (LTS, del inglés "*low temperatura shift*") ocurre como una segunda etapa con un rango de
 25 temperatura comprendido entre 150°C y 300°C, intercalando una etapa intermedia de enfriamiento para obtener una conversión global elevada.

2) el segundo aspecto a considerar es que el reactor de WGS suele ser, con diferencia, el más grande del proceso integrado dado que la reacción de *water gas shift* está favorecida a velocidades espaciales bajas. Para facilitar la implantación de esta
 30 tecnología en aplicaciones móviles la reducción del volumen del reactor es de vital importancia. En este sentido, el desarrollo de catalizadores capaces de llevar a cabo la

reacción de WGS a velocidades espaciales elevadas constituye uno de los mayores retos en el presente problema científico.

Generalmente se distinguen cuatro tipos de catalizadores para la reacción de WGS:

- Catalizadores a base de óxido de hierro dopado, los cuales operan a temperaturas ligeramente elevadas (350–450°C) y se emplean por tanto en la WGS de alta temperatura (HTS).
- Catalizadores de óxido mixto cobre-cinc, típicamente conocidos como los catalizadores de baja temperatura (LTS) porque se emplean a temperaturas relativamente bajas (190–250°C).
- 10 - El tercer tipo de catalizadores utiliza sulfuros de cobalto y molibdeno como fases activas y son resistentes al envenenamiento por sulfuros.
- Finalmente, el cuarto tipo de catalizadores está constituido por aquellos que operan a temperaturas intermedias (MTS médium temperature shift) usualmente entre los catalizadores de HTS y los de LTS. Normalmente son catalizadores de cobre-cinc como
15 los empleados en LTS pero modificados (habitualmente con óxido de hierro) para funcionar a temperaturas ligeramente más elevadas (275–350°C) que los catalizadores típicos de LTS.

Dado que los catalizadores comerciales para la reacción de WGS a baja temperatura (típicamente mezclas de CuO/ZnO) presentan una serie de inconvenientes como por ejemplo su piroforicidad, su necesidad de tratamiento previo de activación y en muchos casos su desactivación por sinterización de las partículas metálicas, los catalizadores basados en metales nobles (fundamentalmente Au y Pt) son actualmente
20 ampliamente estudiados como alternativa a los mencionados comerciales. En particular, los catalizadores que emplean oro como fase activa se han estudiado con detalle y obteniéndose resultados promisorios durante la última década. Los
25 catalizadores basados en oro ofrecen algunas ventajas en el rango de temperaturas 180-250°C donde los catalizadores del grupo del Pt no son suficientemente activos [D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova, "Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method"; Appl. Catal. A: Gen, Volume 333, 2007, Page 153-160.]. Por
30

ejemplo, no son pirofóricos y no requieren ningún tipo de pretratamiento especial antes de usarlos. Recientemente [Robbie Burch, "*Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: Activity, structure and reaction mechanism*" Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, Volume 8, Page 5483–5500] se han resumido las ventajas e inconvenientes de los catalizadores de oro para la reacción de WGS. Está bien establecido que en el caso de los catalizadores de oro el método de preparación así como el pretratamiento ejercen una gran influencia en la posterior actividad catalítica. La amplia variedad en el comportamiento de los catalizadores de oro publicados se atribuye esencialmente al método de preparación de las nanopartículas de oro y a la gran diversidad de soportes empleados. Sin embargo, existe un acuerdo general en la importancia de usar un soporte activo y más en concreto CeO₂ como soporte de nanopartículas metálicas para la reacción de WGS [Andreeva, D., Ivanov, I., Ilieva, L., Sobezak, J.W., Avdeev, G., Petrov, K. (2007) "*Gold based catalysts on ceria and ceria-alumina for WGS reaction (WGS Gold catalysts*"; Topics in Catalysis, Volume 44, (1–2), Page 173–182.]. La ventaja principal de los catalizadores basados en oro es que permiten operar a temperaturas bajas de reacción donde la limitación termodinámica es prácticamente nula permitiendo alcanzar conversiones elevadas de CO.

En documentos de patente pueden encontrarse el uso de mezclas de CuO-ZnO como sistemas eficientes en la reacción de WGS. Por ejemplo, un sistema muy empleado en la industria es el desarrollado por Larson en la década de los sesenta (US1797426 *Manufacture of hydrogen*). Más recientemente, patentes presentadas por Farrauto y colaboradores aluden al uso de Pt soportado en mezclas CuO-CeO₂-Al₂O₃ (US20020147103 *Enhanced stability water gas shift reaction catalysts* y US20020061277 *Non-pyrophoric water gas shift reaction catalysts*). En estos catalizadores el uso de óxido de cerio disminuye la piroforicidad y aumenta la estabilidad. Esto último es especialmente relevante de cara aplicaciones industriales. Tal y como se propone en la patente de Shore (US6913739 *Platinum group metal promoted copper oxidation catalysts and methods for carbon monoxide remediation*) donde se remarca el hecho de que el catalizador de WGS no sea pirofórico es crucial

ante posibles eventos de encendido y apagado. Los mismos inventores diseñaron catalizadores basados en Pt para WGS con escasa producción de metano (US20030230029 *Suppression of methanation activity of platinum group metal water-gas shift catalysts*). Catalizadores con formulación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ han sido aplicados con alta eficacia en la reacción de WGS a temperaturas intermedias, su preparación y uso está recogido en la patente (US7964114 B2 *Iron-based water gas shift catalysts*). El uso de sistemas Fe-Al-Cu con diferentes relaciones Fe/Cu también está patentado como catalizadores muy eficaces para la producción de hidrógeno vía WGS (US 7947251 B2 *Catalyst for hydrogen production from water gas shift reaction*).

10 El sistema convencional $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ puede mejorarse por la adiciones de promotores. En la patente (US 6627572 B1 *Water gas shift catalyst*) se explica cómo el dopaje del mencionado sistema con elementos elegidos entre K, Rb, Cs como alcalinos y metales como Ti, V, Mn, Mo, Zr, Ru, Pd, Re, La, Ce, Ba y Rh conduce a la mejora del catalizador en el proceso WGS. Esta estrategia de dopar el sistema de referencia

15 CuO/ZnO con elementos alcalinos, se viene empleando desde los años noventa como recoge la patente de Klier y colaboradores (US 5021233 *Water gas shift reaction alkali-doped catalysts*).

En cuanto al oro, un porcentaje pequeño de patentes describen la aplicación de sistemas que contienen oro en la (WGS) para la producción de hidrógeno. Dichas

20 patentes suelen aludir a la preparación de los catalizadores (por ejemplo Au sobre sulfato de zirconio) para esta aplicación (US2007128100 *Method for making hydrogen using a gold containing catalyst*, [2007]) o incluso ponen de manifiesto que los catalizadores de oro pueden tener más de una función, por ejemplo la aplicación de catalizadores basados en oro para WGS con objeto de obtener hidrógeno y

25 simultáneamente el empleo del mismo catalizador en la oxidación de CO (US2008089823, *Method For Making Hydrogen Using A Gold Containing Water-Gas Shift Catalyst*, 2008).

La deposición de oro en compuestos con estructura pirocloro (US2007269359 *Compound having a pyrochlore-structure and its use as a catalyst carrier in water gas shift reaction*, 2007), y en óxidos metálicos (ceria y/o zirconia) en los cuales al menos

30

el 40% del oro está presente como Au^{3+} (WO2005087656 *Water gas shift catalyst*, 2005) también han dado lugar a patentes en este ámbito.

El Instituto Nacional Japonés de Industria y Tecnología Avanzada, también ha presentado tres patentes para la reacción WGS que involucran oro en la composición de sus catalizadores. Una con un catalizador a base de oro y óxido de cobre (JP20020129816 20020501, *Catalyst for water gas shift reaction*, 2003), otra con catalizadores de composición arbitraria, donde al menos está presente un óxido metálico de los siguientes elementos Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, o Ce (JP2004009011 *Catalyst for water gas shift reaction*). Y en la tercera patente, se propone un catalizador para WGS en una corriente gaseosa de reformado compuesto por oro y óxidos metálicos cuyos cationes presentan una electronegatividad Pauling en el rango de 10-14 (JP2004066003, *Catalyst for water gas shift reaction of fuel reformed gas*).

El Instituto Coreano de Ciencia y Tecnología también se suma a la lista de entidades con patentes que aluden a WGS en este caso con catalizadores a base Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cr y Al soportados en un cerámico. Dicho cerámico puede ser ceria, zirconia, la perovskita de bismuto o bien óxidos de bismuto (KR20040036106, *Catalyst of ceramic supported on metal for water gas shift reaction and method for preparing the same*, 2004).

Sin embargo, entre los artículos científicos o patentes descritas no se encuentran referencias al uso de un sistema combinado basado en el sistema $CuO/ZnO/Al_2O_3$ y un metal noble. Sería por lo tanto deseable la combinación posible de propiedades con valor añadida de los dos tipos de catalizadores como una alternativa interesante al respecto de las exigencias necesarias para el uso de estos en dispositivos de producción de energía portátiles.

La presente invención se centra en la síntesis y aplicación de catalizadores de oro soportado en óxidos mixtos $CuO/ZnO/Al_2O_3$ con distintas relaciones CuO/ZnO y preparados a partir de sus correspondientes sólidos con estructura hidrotalcita como catalizadores altamente eficientes en la reacción de WGS.

Explicación de la invención

En un primer aspecto constituye un objeto de la presente invención un catalizador que comprende oro soportado en CuO/ZnO/Al₂O₃, que comprende entre un 10% y un 80% de Al₂O₃ y entre un 90% y un 20% de CuO/ZnO.

5 En sucesivas formas de realización, el precursor del soporte de CuO/ZnO/Al₂O₃ presenta estructura hidrotalcita, siendo las proporciones entre los compuestos:

- relación Cu+Zn/Al comprendida entre 0,5 y 3
- relación Cu/Zn comprendida entre 1 y 6.

y los porcentajes en peso:

- 10 - de 0,5 a 4% p/p de Au
- de 10 a 90% p/p de CuO/ZnO

En un segundo aspecto, constituye igualmente un objeto de la presente invención el procedimiento de preparación del referido catalizador que comprende las siguientes etapas:

- 15 - síntesis de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos de CuO/ZnO/Al₂O₃.
- deposición de oro sobre el sustrato de CuO/ZnO/Al₂O₃.

En una forma de realización preferente, la síntesis de hidrotalcitas tiene lugar mediante coprecipitación a baja sobresaturación de sales de Cu, Zn y Al a pH comprendido entre 7 y 10 y temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C.

- 20 Preferentemente, las sales utilizadas como precursores son Cu(NO₃)₂.2H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O y Al(NO₃)₃.9H₂O y se emplea Na₂CO₃ 1M como agente precipitante, manteniéndose la precipitación durante un periodo de 48 h. Tras la precipitación se procede a secado a temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100 °C, seguido de posterior calcinación a 300 °C durante 4 horas con una rampa de
25 10°C/min. En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la deposición de Au se efectúa mediante intercambio aniónico directo asistido por NH₃, partiéndose de una solución acuosa de HAuCl₄ a la que se añade el soporte. Otra forma de efectuar la deposición de Au es mediante precipitación – depósito, en la cual el Au es depositado en forma de hidróxido áurico en las capas de óxido bajo agitación a pH
30 constante.

En un tercer aspecto, constituye también un objeto de la presente invención el uso del catalizador en la reacción de desplazamiento de gas de agua. En una realización preferente, la reacción tiene lugar en corrientes reactivas con una composición que comprende:

- 5 - entre el 4,5% y el 9% de CO
- entre el 0 y el 11% de CO₂
- entre el 30 y el 50% de H₂O

realizándose la reacción a una temperatura comprendida entre 140 y 350°C y a una velocidad espacial entre 4000 y 8000 h⁻¹.

10

Breve descripción de las figuras

Figura 1.- Patrones de Difracción de rayos X

- A) Patrones de difracción de rayos X de las muestras sin calcinar.
- B) Patrones de difracción de rayos X de la muestra calcinada.
- 15 C) Comparación de los patrones de difracción de una muestra calcinada pre-reacción y la misma muestra tras su uso en WGS.
- D) Comparación de un óxido mixto calcinado y su correspondiente catalizador con oro.

Figura 2.- Resultados de actividad catalítica en WGS de los sistemas donde M²⁺/M³⁺ se mantuvo fija en 1 y el oro fue depositado por el método de intercambio aniónico asistido.

- A) Comparación de la actividad de los óxidos mixtos con las de sus correspondientes catalizadores de oro soportado en condiciones ideales (mezcla del modelo descrito)
- 25 B) Comparación de la actividad de los óxidos mixtos con las de sus correspondientes catalizadores de oro soportado en condiciones industriales descrito.

Figura 3.- Catalizador Au/HT_2

- A) Estabilidad en continuo bajo condiciones reales de operación
- B) Ciclos de *start/stop* bajo mezcla industrial

30

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere la síntesis y aplicación de catalizadores de oro soportado en óxidos mixtos $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ preparados a partir de sus correspondientes sólidos con estructura hidrotalcita como catalizadores en la reacción de WGS.

En primer lugar la invención describe la síntesis de óxidos mixtos de cobre cinc y alúmina ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) de una manera extremadamente controlada, mediante el uso de una estructura definida de tipo hidrotalcita como precursor de ellos. Como resultado, estos sólidos presentan una estabilidad frente a la sinterización importante que se refleja en una actividad catalítica constante y duradera.

El aporte de una cantidad mínima de oro resulta en un aumento máximo (máximo permitido por la termodinámica en la ventana de temperaturas 140-250°C) de la actividad al cual se añaden otras ventajas como la omisión de la etapa de pre-condicionamiento del catalizador, disminución de su desactivación, aumento de su durabilidad y una estabilidad importante frente a cambios de flujo o temperatura o ciclos de apagado y encendido.

Síntesis de hidrotalcitas como precursor de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

La síntesis de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, tiene lugar mediante co-precipitación a baja sobresaturación, donde se adicionan las sales y la solución alcalina de forma lenta, asegurando que el pH y la temperatura se mantengan constantes. Las condiciones más utilizadas son: entre un 10-80 % en p/p de Al_2O_3 y un 90-20 % en p/p de CuO/ZnO ; pH entre 7 y 10 (pH al cual la mayoría de los hidróxidos precipitan); temperaturas entre 20 y 80 °C; bajas concentraciones y flujos de reactivos; lavado tras filtración con agua caliente, para eliminar completamente los iones sodio; y secado a temperaturas bajas (máximo 120 °C).

En primer lugar se prepara una disolución acuosa de concentración 1 M, de Na_2CO_3 , como agente precipitante. Posteriormente, se depositan en un vaso de precipitado de 1L de volumen, la cantidad necesaria de cada uno de los precursores utilizados. En

todos los casos, los precursores usados fueron los nitratos de dichos metales, Cu $(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zn $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al $(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ debido a que no genera residuos sólidos y permite la obtención de la hidrotalcita más limpia. Éstos fueron disueltos en un volumen de 0,8 L de agua destilada y agitados magnéticamente durante toda la fase de precipitación. El color resultante de la disolución, es un color celeste agua, característico de las hidrotalcitas de cobre. La precipitación de los hidróxidos, se mantiene durante un período de 48 horas. Posteriormente se deja secar, a una temperatura menor a los 100°C , pudiéndose utilizar una estufa para ello, o bien dejarlas a temperatura ambiente durante un par de días. Por último tras la fase de secado, se procede a la calcinación de la muestra. Finalmente, las muestras se calcinaron con una temperatura de 300°C , y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durante un período de 4 horas.

Este proceso presenta dos grandes ventajas: por un lado permite integrar a la estructura un numeroso grupo de aniones y cationes, y por otro lado, su preparación a gran escala es de una menor complejidad.

Método de deposición de oro

Se han empleado dos métodos de impregnación de oro diferentes. En ambos métodos de deposición de oro se han barrido cargas entre 0.5 - 4% (p/p) de oro.

1) Método de intercambio aniónico directo asistido por amoníaco [S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, "A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support" Applied Catalysis A-General Volumen 267, 2004, páginas 191-201].

Dicho método consiste en tomar una solución acuosa de HAuCl_4 , con concentraciones de 10^{-4} M que se calienta hasta una temperatura de 70°C aproximadamente. Una vez alcanzada dicha temperatura, el soporte se añade a la disolución y se deja la mezcla en agitación durante 20 minutos. Transcurrido este período de tiempo, se enfría la disolución hasta aproximadamente 40°C y se añaden 20 mL de NH_3 30% (v/v). Se agita nuevamente durante 20 minutos y a continuación se filtra y se recoge el sólido. Finalmente, se seca y se calcina a 300°C durante 4 horas.

- 2) Método de precipitación depósito [D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, "Au/ α - Fe_2O_3 catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation" Applied Catalysis A-General Volumen 169, 1998, páginas 9-14].
- 5 La precipitación fue llevada a cabo, mediante un sistema automático (Contalab), que permite el control de todos los parámetros de precipitación (pH, temperatura, velocidad de agitación, flujo de alimentación de reactivos, etc...) El oro es depositado en forma de Hidróxido Áurico, $\text{Au}(\text{OH})_3$, en las capas de óxido, bajo agitación vigorosa, manteniendo el pH constante a 7. Tras la filtración y un lavado
- 10 cuidadoso, los precursores fueron secados en vacío y calcinados a aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas.

Modo de realización de la invención

Como ejemplo a continuación se describen los resultados más representativos de una serie de catalizadores de oro soportados en óxidos mixtos $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, los cuales no pretenden ser representativos de su alcance.

Composición química

El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectrometría de microfluorescencia de rayos X (XRMFS, del inglés X-Ray microfluorescence spectrometry) en un

20 espectrómetro EDAX Eagle III con una fuente de radiación de Rh.

Para la síntesis de una serie de hidrotalcitas precursoras de los óxidos mixtos $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se barrieron relaciones $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ desde 1 a 6. Además para cada una de estas relaciones $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ se varió la relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{2+}$ entre 1 y 6.

En la tabla 1 se recogen las relaciones algunas de las relaciones $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$

25 representativas.

Tabla 1. Relaciones $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ para la síntesis de hidrotalcitas

Relación Molar (Cu+Zn)/Al	0,5	2	3
------------------------------	-----	---	---

Del mismo modo para la relación M^{2+}/M^{3+} en la tabla 2 se ejemplifican algunas de las diferentes relaciones molares Cu^{2+}/Zn^{2+} , que se prepararon.

Tabla 2. Relaciones M^{2+}/M^{3+} para la síntesis de hidrotalcitas

Relación Molar Cu/Zn	1,4	2,8	5,6
-------------------------	-----	-----	-----

5

Con esto se persigue realizar un barrido representativo de relaciones, con el fin de encontrar o al menos aproximarse lo máximo posible a la relación $M(II)/M(III)$ ideal.

La tabla 3 presenta la composición de algunos de los sólidos preparados (HT) manteniendo la relación M^{2+}/M^{3+} constante en uno, en donde M^{3+} es Al^{3+} y M^{2+} es una mezcla de Cu^{2+}/Zn^{2+} cuya relación Cu^{2+}/Zn^{2+} varía de 1,4 hasta 5,6.

10

Tabla 3. Composición química de algunos de los sólidos preparados, manteniendo M^{2+}/M^{3+} constante.

Muestra	CuO (%)	ZnO (%)	Al_2O_3 (%)	Rel. Cu/Zn Teórica	Rel. Cu/Zn Real
HT 1.4	35,82	25,97	38,21	1,4	1,38
HT 2.8	17,40	47,73	34,87	2,8	2,74
HT 5.6	51,95	10,34	37,71	5,6	5,02

15

En todos los casos se consiguió una relación Cu/Zn próxima a la pretendida en la síntesis.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) (XRD, del inglés X-Ray diffraction) se realizó en un equipo X'Pert Pro PANalytical. Los patrones de difracción se registraron empleando la radiación $K\alpha$ del Cu (40 mA, 45 kV) en un rango de 2θ comprendido

20

entre 3 y 80° y una posición sensible del detector usando un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de paso de 240 s. Los patrones de DRX de los sólidos sintetizados se presentan en la Figura 1.

La Figura 1A muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras sin calcinar.

5 En todos los casos se obtienen las señales típicas de hidrotalcita y además aparece cierta proporción de fase malaquita. Una vez calcinada la muestra, Figura 1B, se obtiene el óxido mixto CuO-ZnO-Al₂O₃ tal y como muestran las reflexiones del difractograma. En la Figura 1C se comparan los patrones de difracción de una muestra calcinada pre-reacción y la misma muestra tras su uso en WGS. Se observa claramente
10 cómo el óxido de cobre pasa a cobre metálico durante la reacción. Ésta última es la especie activa en el proceso de *water gas shift*. Finalmente la Figura 1D muestra la comparación de un óxido mixto calcinado y su correspondiente catalizador con oro. No se observaron reflexiones típicas de oro metálico ni de ninguna especie de oro, lo que indica que las nanopartículas de oro son pequeñas (tienen un tamaño inferior a 5 nm
15 que es el límite de detección del difractómetro) y están bien dispersas sobre el óxido mixto CuO-ZnO-Al₂O₃.

La reacción de WGS se llevó a cabo en un equipo de diseño propio. Las mezclas de gases típicas empleadas para la reacción de water gas shift, fueron:

Mezcla Modelo: 4,5 % CO en Ar (Abelló Linde); 30% H₂O (0,024 mL/min H₂O (l)).

20 *Condiciones Industriales (imitando la salida de un reformador de etanol):* 9% CO (Abelló Linde); 11% CO₂ (Abelló Linde); 50% H₂ (Abelló Linde); 30% H₂O (0,024 mL/min H₂O (l)).

La Figura 2 muestra los resultados de actividad catalítica de los sistemas donde M²⁺/M³⁺ se mantuvo fija en 1 y el oro fue depositado por el método de intercambio aniónico asistido. En la Figura 2A se compara la actividad de los óxidos mixtos con las
25 de sus correspondientes catalizadores de oro soportado en condiciones ideales (mezcla modelo descrita anteriormente). Dentro de los óxidos mixtos la relación CuO/ZnO = 2,8 y 5,6 parecen ser las óptimas alcanzándose conversiones de equilibrio a 330°C. Los sistemas de oro presentan una actividad muy superior a sus
30 correspondientes soportes. Se alcanzan conversiones de equilibrio prácticamente

desde el inicio de la reacción haciendo de estos sistemas unos catalizadores muy promisorios y superiores a los actuales sistemas industriales de "water gas shift" a baja temperatura. En la figura 2B los sistemas de oro soportado se prueban bajo condiciones realistas de operación (condiciones industriales descritas anteriormente).

- 5 Los sólidos con relaciones Cu/Zn 1,4 y 2,8 alcanzan el equilibrio a 270°C siendo el sistema Au-HT 2.8 el más activo en todo el rango de temperaturas estudiado.

Frecuentemente, desde el punto de vista industrial, la estabilidad del catalizador es más importante que la propia actividad catalítica siendo este factor, la estabilidad en condiciones de operación determinante a la hora de seleccionar un catalizador. La

10 Figura 3A muestra la estabilidad de una de los sistemas de Au/CuO-ZnO/Al₂O₃ sintetizados por el método de precipitación depósito bajo condiciones industriales. En concreto se trata de un sistema con relación (Cu + Zn)/Al= 2 y la relación Cu/Zn = 5,6 nombrado como Au/HT_2. El catalizador pierde ligeramente actividad en las primeras 14 horas de operación (del 70 al 65% de conversión de CO). Transcurrido dicho periodo

15 se alcanza el estado estacionario y la conversión de CO se mantiene elevada y estable. Cabe destacar que la temperatura del test de estabilidad es muy baja 220°C y por tanto el rendimiento de este catalizador considerando la elevada actividad y la buena estabilidad mostrada a tan baja temperatura es excelente y supera a los catalizadores actualmente empleados en la industria basados en CuO/ZnO para la reacción de water

20 gas shift a baja temperatura.

Además de la estabilidad en continuo, resulta de vital importancia comprobar la resistencia del catalizador en ciclos de arranque y parada (*start/stop*). Los ciclos de start/stop implican una bajada de la temperatura en mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) y mantener dicha situación durante

25 40 minutos (siempre con los gases y el agua fluyendo a través del lecho catalítico). Transcurrido dicho periodo el sistema se calienta de nuevo hasta la temperatura del test de estabilidad (220°C). Esto último supone que el catalizador entrará en contacto con agua líquida. El catalizador seleccionado fue capaz de tolerar con éxito hasta cuatro ciclos de parada y arranque sin mostrar desactivación alguna. Este resultado es

bastante prometedor y hace que los catalizadores estudiados sean muy adecuados para procesos de WGS en aplicaciones tanto estacionarias como portátiles.

Cabe destacar que en todos los ensayos catalíticos la mezcla de reacción, una vez estabilizada se fluye directamente sobre el catalizador. En otras palabras, no se realiza
5 ningún tratamiento previo de activación. Los catalizadores se activan directamente en la mezcla de reacción lo cual supone una ventaja adicional de cara a posibles aplicaciones en procesadores de combustible que trabajan en continuo.

Los resultados de actividad y estabilidad en su conjunto son bastante satisfactorios teniendo en cuenta las prestaciones que ofrecen los catalizadores que existen
10 actualmente en el mercado, haciendo de estos sistemas unos candidatos promisorios para su aplicación directa en procesos reales de purificación de corrientes de hidrógeno.

Reivindicaciones

- 1.- Catalizador que comprende oro soportado en $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, caracterizado porque comprende entre un 10% y un 80% de Al_2O_3 y entre un 90% y un 20% de CuO/ZnO .
- 5
- 2.- Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el precursor del soporte de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ presenta estructura hidrotalcita.
- 3.- Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque
- 10 la relación Cu+Zn/Al está comprendida entre 0,5 y 3.
- 4.- Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado Cu/Zn está comprendida entre 1 y 6.
- 15 5.- Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende:
- de 0,5 a 4% p/p de Au
 - de 10 a 90% p/p de CuO/ZnO
- 20 6.- Procedimiento de preparación de un catalizador según se define en las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas:
- síntesis de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.
 - deposición de oro sobre el sustrato de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la síntesis de hidrotalcitas tiene lugar mediante coprecipitación a baja sobresaturación de sales de Cu, Zn y Al a pH comprendido entre 7 y 10 y temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C.

- 8.-** Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utilizan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como precursores y Na_2CO_3 1M como agente precipitante, manteniéndose la precipitación durante un periodo de 48 h.
- 5 **9.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque tras la precipitación se procede a secado a temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y $100\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de posterior calcinación a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 10 **10.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la deposición de Au se efectúa mediante intercambio aniónico directo asistido por NH_3 .
- 11.-** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se parte de una
15 solución acuosa de HAuCl_4 a la que se añade el soporte.
- 12.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la deposición de Au se efectúa mediante precipitación – depósito.
- 20 **13.-** Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el Au es depositado en forma de hidróxido áurico en las capas de óxido bajo agitación a pH constante.
- 14.-** Uso de un catalizador según se define en las reivindicaciones 1 a 5 en la reacción
25 de desplazamiento de gas de agua.
- 15.-** Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque la reacción tiene lugar en corrientes reactivas con una composición que comprende:
- entre el 4,5% y el 9% de CO
 - 30 - entre el 0 y el 11% de CO_2

. entre el 30 y el 50% de H₂O

16.- Uso según las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 140 y 350°C y a una velocidad espacial entre 5 4000 y 8000 h⁻¹.

Figuras

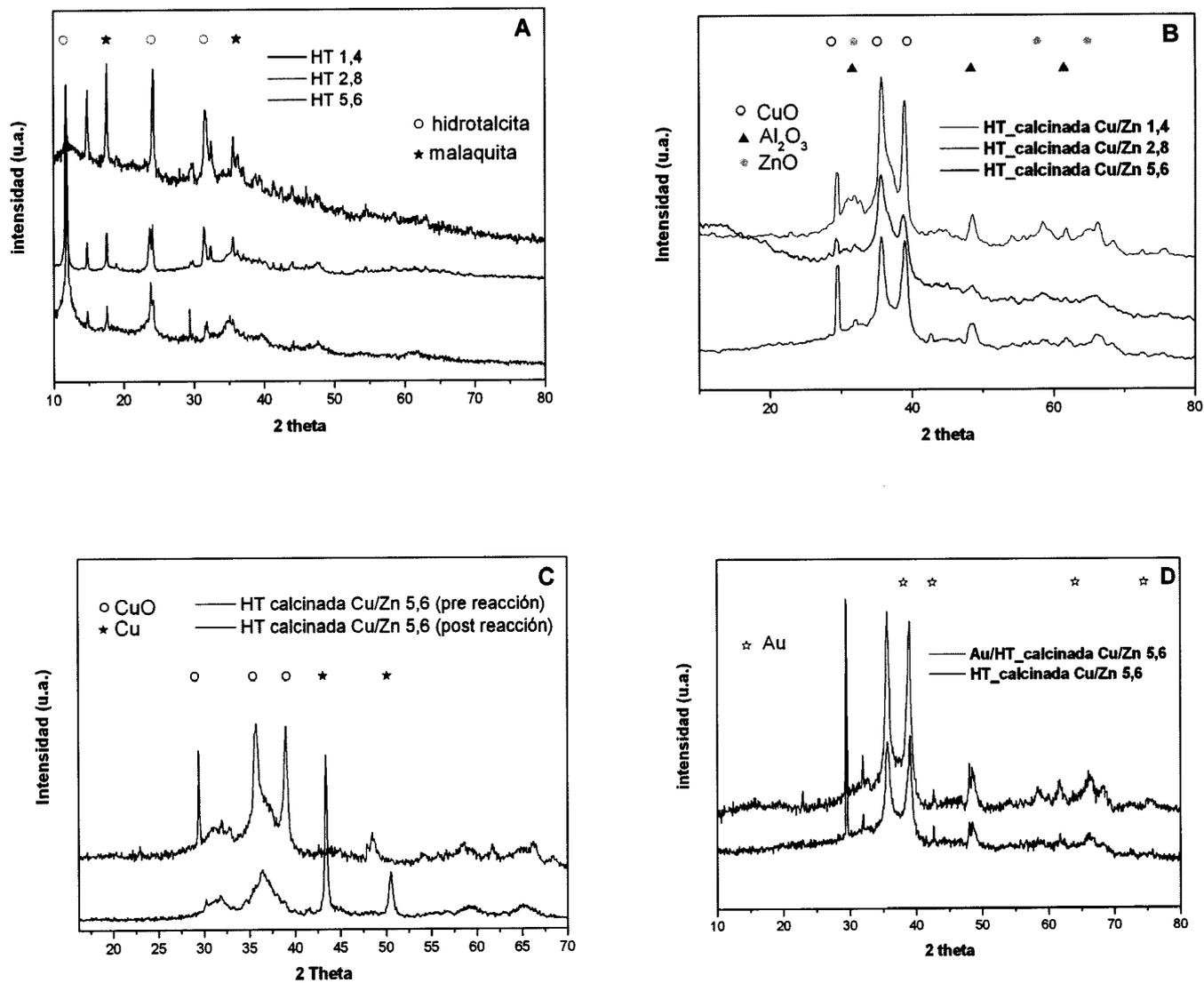


Figura 1

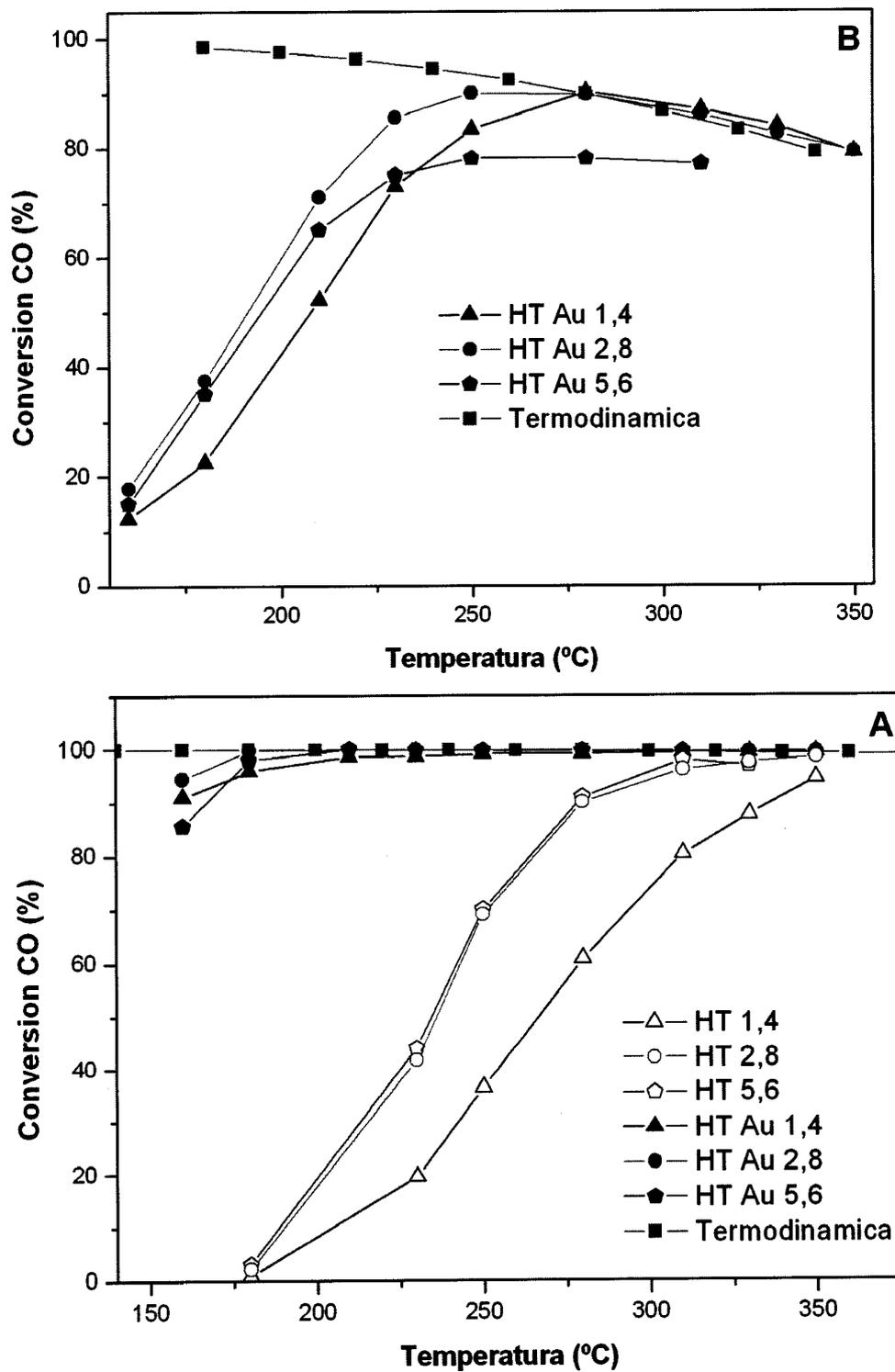


Figura 2

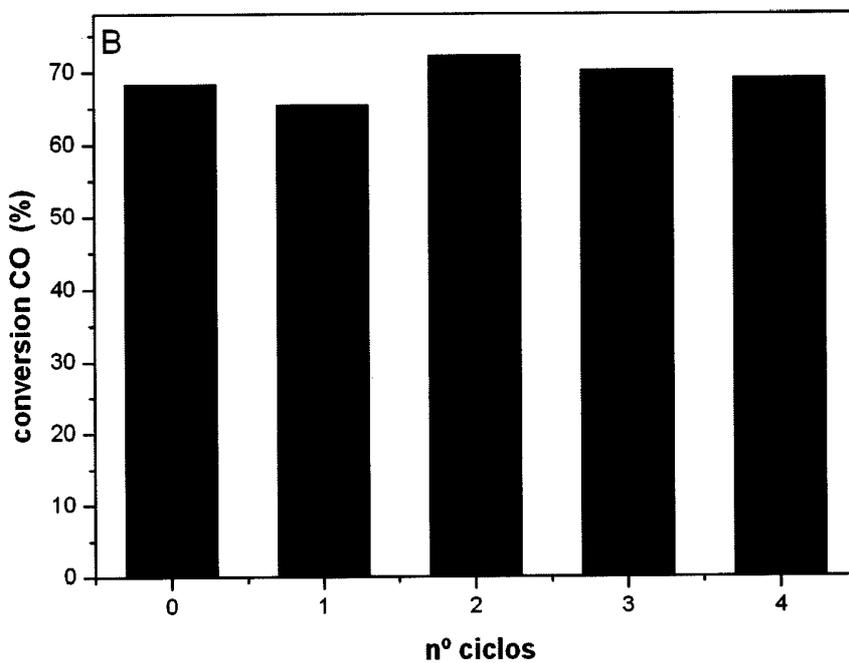
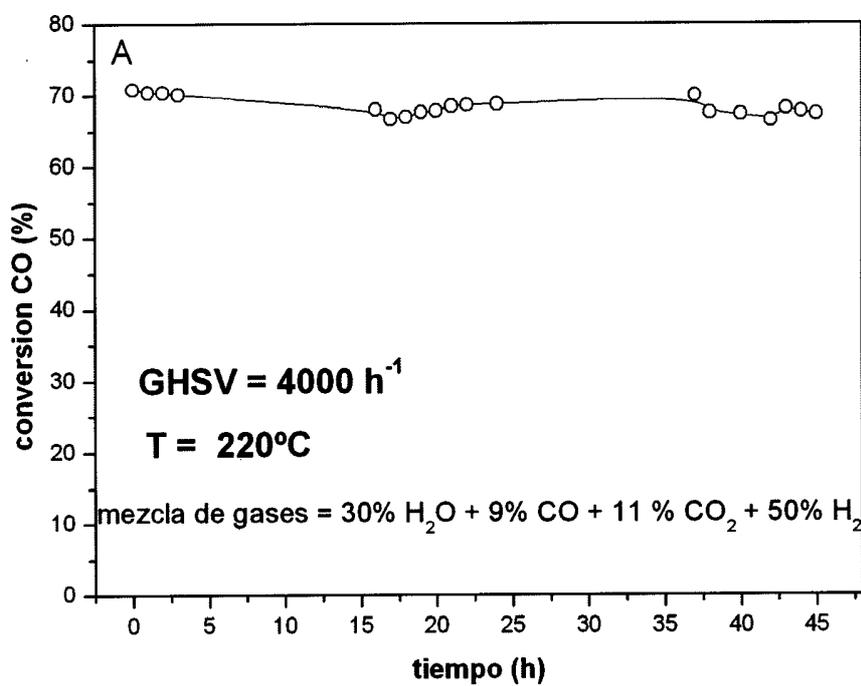


Figura 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/000138

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)

B01J, B01D, C01B, 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)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	PASUPULETY, Nagaraju, et al. Studies on Au/Cu-Zn-Al catalyst for methanol synthesis from CO ₂ . Applied Catalysis A: General, 25-02-2015 [online]; paragraph 2.2	1-12
Y	NISHIDA, Kazufumi, et al. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ catalysts for water-gas shift reaction: catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite. Applied Catalysis A: General, 2008, vol. 337, no 1, p. 48-57; paragraphs 1-2.	1-16
Y	CASTAÑO, M. Gonzalez, et al. Pt vs. Au in water-gas shift reaction. Journal of Catalysis, 18-04-2014 [online], vol. 314, p. 1-9; paragraphs 1, 2 and 4, Table 1.	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
21/01/2016

Date of mailing of the international search report
(02/02/2016)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000138

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALIHOSSEINZADEH, Amir; KHODADADI, Abbas Ali; MORTAZAVI, Yadollah. Enhanced catalytic performance of Au/CuO–ZnO catalysts containing low CuO content for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich streams for PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy, 31-12-2013 [online], vol. 39, n° 5, p. 2056-2066; paragraph 2.	1-16
A	CARABINEIRO, Sónia AC; TAVARES, Pedro B.; FIGUEIREDO, José L. Gold on oxide-doped alumina supports as catalysts for CO oxidation. Applied Nanoscience, 2012, vol. 2, no 1, p. 35-46; paragraph "Materials and Methods".	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000138

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/52 (2006.01)

B01J23/72 (2006.01)

B01J23/80 (2006.01)

B01J21/04 (2006.01)

B01D53/62 (2006.01)

C01B3/16 (2006.01)

H01M8/06 (2016.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/000138

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)

B01J, B01D, C01B, 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)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	PASUPULETY, Nagaraju, et al. Studies on Au/Cu-Zn-Al catalyst for methanol synthesis from CO 2. Applied Catalysis A: General, 25-02-2015 [online]; apartado 2.2	1-12
Y	NISHIDA, Kazufumi, et al. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al 2 O 3 catalysts for water-gas shift reaction: catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite. Applied Catalysis A: General, 2008, vol. 337, no 1, p. 48-57; apartados 1-2.	1-16
Y	CASTAÑO, M. Gonzalez, et al. Pt vs. Au in water-gas shift reaction. Journal of Catalysis, 18-04-2014 [online], vol. 314, p. 1-9; apartados 1, 2 y 4, Tabla 1.	1-16

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"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).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"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.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"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.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
21/01/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
02 de Febrero de 2016 (02/02/2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/000138

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	<p>ALIHOSSEINZADEH, Amir; KHODADADI, Abbas Ali; MORTAZAVI, Yadollah. Enhanced catalytic performance of Au/CuO–ZnO catalysts containing low CuO content for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich streams for PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy, 31-12-2013 [online], vol. 39, nº 5, p. 2056-2066; apartado 2.</p>	1-16
A	<p>CARABINEIRO, Sónia AC; TAVARES, Pedro B.; FIGUEIREDO, José L. Gold on oxide-doped alumina supports as catalysts for CO oxidation. Applied Nanoscience, 2012, vol. 2, no 1, p. 35-46; apartado "Materials and Methods".</p>	1-16

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B01J23/52 (2006.01)

B01J23/72 (2006.01)

B01J23/80 (2006.01)

B01J21/04 (2006.01)

B01D53/62 (2006.01)

C01B3/16 (2006.01)

H01M8/06 (2016.01)