

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
7 de Julio de 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2005/061080 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: **B01D 53/94**,  
B01J 23/66, 35/02

de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2004/070109

(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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:

20 de Diciembre de 2004 (20.12.2004)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200400057

23 de Diciembre de 2003 (23.12.2003) ES

(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, 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).

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006 MADRID (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; Camino de Vera s/n, E-46022 VALENCIA (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **CARRETTIN, Silvio** [IT/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES). **CONCEPCION HEYDORN, Patricia** [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES). **CORMA CANOS, Avelino** [ES/ES]; Instituto

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: METHOD FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

(54) Título: MÉTODO DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE MONÓXIDO DE CARBONO

(57) Abstract: The invention relates to a method for the selective oxidation of carbon monoxide in a gas mixture. The invention is characterised in that it consists in reacting the gas mixture with an oxidant in the presence of a catalyst comprising gold and nanocrystalline cerium oxide formed by particles having an average diameter of less than 10 nm. The invention also relates to the method of preparing the catalyst and to the catalyst comprising gold supported on nanocrystalline cerium oxide.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un método para oxidar selectivamente monóxido de carbono en una mezcla de gases caracterizado porque comprende hacer reaccionar la mezcla de gases con un oxidante en presencia de un catalizador que comprende oro y óxido de cerio nanocristalino formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm; al procedimiento de preparación del catalizador y al catalizador que comprende oro soportado sobre óxido de cerio nanocristalino.



WO 2005/061080 A1

**Título****Método de oxidación selectiva de monóxido de carbono.****Campo de la Técnica**

5 La presente memoria se engloba en el campo técnico de los procesos eliminación de contaminantes. De manera particular se refiere a un proceso de oxidación de monóxido de carbono en presencia o ausencia de hidrógeno en el medio de reacción

10

**Antecedentes**

Un procedimiento para convertir la energía química en energía eléctrica conlleva el uso de celdas o pilas de combustible. En éstas se puede utilizar  $H_2$  como combustible. Un contaminante de muchas fuentes de hidrógeno es el monóxido de carbono que tiende a envenenar los electrodos de la pila. Dado que el  $CO_2$  no envenena los electrodos, resulta de interés oxidar el CO a  $CO_2$  en la corriente de  $H_2$ , aunque esto se debería hacer de manera selectiva sin oxidar el  $H_2$ . Así Haruta y colaboradores (Journal of Catalysis, vol. 115, 301 (1989)) mostraron que catalizadores formados por oro y un soporte son capaces de oxidar selectivamente el CO a  $CO_2$ . Para ello, depositaron el oro sobre varios soportes observando grandes diferencias en la actividad y selectividad del catalizador, dependiendo del soporte utilizado. Diversos autores encontraron (M. Haruta, Cat Tech, vol. 6, 102 (2002); M. Haruta y col., Journal of Catalysis 144, 175 (1993); F. Boccuzzi y col., Catalysis Letters 29, 225 (1994); J. Guzmán y B.C. Gates, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 690 (2003)) que los soportes más adecuados en los catalizadores de oro/soporte para la oxidación selectiva de CO a  $CO_2$  son:  $TiO_2$  (anatasa), óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de zinc y óxido de magnesio. Además de los soportes nombrados más arriba, se

han estudiado otros (véase Bond y Thompson, *Catalysis Review Sci. Eng.*, vol. 41, 319 (1994)), y entre ellos el óxido de cerio. Así, se han descrito diferentes procedimientos para soportar oro sobre un óxido metálico, tales como: impregnación, coprecipitación, deposición-precipitación, intercambio iónico y deposición química de vapor (Lee y Gavriilidis, *Journal of Catalysis* vol. 206, 305 (2002); Sánchez y col., *Journal of Catalysis*, vol. 168, 125 (1997); Chen y Yeh, *Journal of Catalysis*, vol. 200, 59 (2001); Wan y Kang, US Pat. 5550093 (1996). Se ha encontrado que cuando el oro se soporta sobre óxido de cerio, la actividad del catalizador para la oxidación del CO a CO<sub>2</sub> es baja, requiriéndose temperaturas de reacción por encima de 100°C para conseguir conversiones apreciables (Bera y Hegde, *Catalysis Letters*, vol. 79, 75 (2002)). Estos resultados permiten concluir, que el óxido de cerio no es un soporte adecuado para el oro, al menos en lo que se refiere a la oxidación selectiva de CO a CO<sub>2</sub>. En efecto, en la literatura de patentes se encuentra un catalizador para la oxidación selectiva de CO en presencia de H<sub>2</sub> que no utiliza como soporte óxido de cerio sino una mezcla de óxido de cerio y óxido de titanio (B. Grigorova y col., WO 0059631) introduciendo en la composición estaño como promotor.

Aún cuando las publicaciones existentes mostraron que los catalizadores de oro sobre óxido de cerio son poco activos en la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, y su selectividad en presencia de H<sub>2</sub> es tan sólo moderada, se ha encontrado que, sorprendentemente, cuando se prepara el óxido de cerio en forma de nanopartículas con un tamaño medio inferior a 10 nm, y también si estas nanopartículas se ordenan formando una estructura mesoporosa, se consiguen catalizadores de oro soportados muy activos y selectivos. En efecto, como se demostrará a lo largo de esta memoria, los catalizadores

formados por oro soportado sobre el óxido de cerio formado por nanopartículas no ordenadas, así como por nanopartículas mesoestructuradas muestran una actividad muy elevada para la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> a temperaturas de 5 10°C e incluso inferiores, siendo selectivos en la oxidación de CO en presencia de H<sub>2</sub>.

### **Descripción de la Invención**

La presente invención se refiere a un método para 10 oxidar selectivamente monóxido de carbono en una mezcla de gases caracterizado porque comprende hacer reaccionar la mezcla de gases con un oxidante en presencia de un catalizador que comprende oro y óxido de cerio nanocristalino formado por partículas con un diámetro medio 15 menor de 10 nm.

Preferentemente el tamaño de las partículas de óxido de cerio es de 8 nm o inferior.

El monóxido de carbono puede formar parte de una mezcla de gases cualesquiera y en particular puede ser una 20 mezcla reactiva que comprende hidrógeno.

Según el método de la presente invención el catalizador tiene un contenido en oro comprendido entre 0.5 y 6% en peso.

La reacción de oxidación tiene lugar a una temperatura 25 comprendida entre 10 y 130°C.

Según una segunda realización del método de la presente invención el óxido de cerio, CeO<sub>2</sub>, puede estar formado por nanopartículas mesoestructuradas. En este caso se obtienen catalizadores con una superficie BET superior a 30 los 120 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Las nanopartículas de óxido de cerio tienen un diámetro promedio menor o igual de 10 nm, y más preferentemente igual o menor de 8 nm.

Según esta segunda realización del método de la presente invención el catalizador tiene un contenido en oro comprendido entre 0.5 y 6% en peso.

En una realización particular del método de la presente invención para oxidar selectivamente el CO a CO<sub>2</sub> en una mezcla reactiva, por ejemplo una mezcla que contiene H<sub>2</sub>, se pone en contacto esta mezcla de gases con el catalizador a una temperatura comprendida entre 5°C y 200°C, preferentemente entre 10°C y 130°C.

La presente invención tiene como objeto adicional un procedimiento para preparar un catalizador que comprende oro y un soporte de óxido de cerio nanocristalino, dicho soporte de óxido de cerio formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm, caracterizado porque dicho procedimiento comprende depositar el oro sobre nanopartículas de óxido de cerio con un tamaño de diámetro menor de 10 nm.

Según el presente procedimiento el oro se puede depositar sobre el soporte de óxido de cerio mediante un método cualquiera conocido en la técnica. Preferentemente se usa un método seleccionado entre impregnación, deposición-precipitación y deposición química de vapor.

De manera más preferida aún el procedimiento de la presente invención comprende:

- preparar una solución de oro con un pH superior a 2,
- modificar el pH de la solución de oro, hasta obtener una solución de oro con un pH básico, preferentemente un pH igual a 10,
- añadir la solución de oro con un pH básico sobre un soporte de óxido de cerio nanocristalino, formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm,
- modificar el pH de la solución de oro hasta obtener un pH comprendido entre 8 y 10, provocando la precipitación del oro sobre el soporte y

- lavar el soporte sobre el que ha precipitado el oro.

El soporte de óxido de cerio nanocristalino está en forma de suspensión coloidal.

La solución de oro es preferentemente una solución acuosa de una sal de oro, por ejemplo de  $\text{HAuCl}_4$ . Preferentemente se utiliza para preparar esta solución agua desionizada.

En la etapa de modificación del pH de la solución de oro se utiliza preferentemente una disolución acuosa básica, por ejemplo una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$ . La solución de oro acuosa básica y la suspensión coloidal de óxido de cerio se mezclan bajo agitación.

Opcionalmente, la mezcla oro sobre  $\text{CeO}_2$  se puede secar, y opcionalmente se puede tratar en presencia de aire a una temperatura inferior a  $200^\circ\text{C}$ .

Según una realización particularmente preferida el catalizador se prepara poniendo en contacto óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) formado por nanocristales con un tamaño promedio menor de 8 nm, con una solución de oro que tiene un pH por encima de 2.0, modificando el pH de la solución de oro hasta un pH en el rango de 8 a 10, provocando así la precipitación del oro sobre el soporte. A continuación se lava, pudiéndose secar a una temperatura entre 20 y  $100^\circ\text{C}$ . Si se desea el material seco se puede calcinar en presencia o ausencia de aire a una temperatura entre 100 y  $500^\circ\text{C}$ , y preferiblemente, entre 100 y  $300^\circ\text{C}$ .

Según una realización adicional del procedimiento para preparar el catalizador, el soporte de óxido de cerio nanocristalino está mesoestructurado. Las partículas de óxido de cerio mesoestructurado tienen preferentemente un tamaño de diámetro igual o menor de 10 nm, preferentemente igual o menor de 8 nm.

Las partículas de óxido de cerio se pueden mesoestructurar, siguiendo técnicas descritas en la técnica.

El soporte de óxido de cerio mesoestructurado se prepara preferentemente mezclando una solución coloidal de óxido de cerio con partículas de diámetro promedio igual o inferior a 8 nm, y una solución acuosa que contiene un agente estructurante, el cual sirve de "compuesto plantilla" con el fin de ordenar las nanopartículas y mesoestructurarlas. Como agente estructurante se utilizan preferentemente surfactantes. Como ejemplo de surfactante se utilizan surfactantes neutros como polímeros bloque de poli(óxidos de alquenos), como por ejemplo E<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> plurónico P<sub>123</sub> de BASF.

En una realización particular el soporte de óxido de cerio mesoestructurado se obtiene

- preparando una solución acuosa de un polímero de óxidos de alquenos, tal como el polímero E<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> plurónico P<sub>123</sub>, que se disuelve en una solución acuosa coloidal ácida de CeO<sub>2</sub>,

- evaporando la solución homogénea y
- calcinando el producto obtenido en aire a temperaturas superiores a 300°C.

Se obtiene así un material mesoestructurado cuyas paredes están formadas por una monocapa de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

El surfactante ocluido en el material mesoestructurado se puede eliminar por un medio seleccionado entre extracción y calcinación.

Además, el soporte de óxido de cerio mesoestructurado se prepara de modo más preferente aún introduciendo en el medio de síntesis un agente funcionalizante. El procedimiento de preparación en este caso consiste en el

ensamblaje de nanopartículas individuales de  $\text{CeO}_2$  funcionalizadas.

Como agentes funcionalizantes se utilizan moléculas que poseen en un extremo un grupo terminal que interacciona con la nanopartícula, y en el otro extremo un grupo terminal que interacciona con el agente estructurante. El agente funcionalizante es preferentemente un aminoácido. Un agente funcionalizante preferido es por ejemplo el ácido 6-aminocaproico ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ ).

En una realización particularmente preferida de preparación de catalizador mesoestructurado, éste se prepara partiendo de una solución coloidal acuosa ácida de nanopartículas de óxido de cerio con un diámetro medio inferior a 8 nm. La solución coloidal acuosa ácida de óxido de cerio tiene una concentración en Ce entre 1.0 y 8.0 molar. La relación molar  $[\text{H}^+]/[\text{CeO}_2]$  está comprendida entre 0.01 y 0.10. A esta disolución se añade, un agente funcionalizante, como por ejemplo el ácido 6-aminocaproico, en una concentración aminoácido/ $[\text{CeO}_2]$  comprendida entre 0.1 y 0.6. La disolución coloidal de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se añade a una disolución acuosa de un agente estructurante que es el poli(alquileno oxido)  $\text{E}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  plurónico  $\text{P}_{123}$  de BASF. Tomando éste como referencia, la disolución que contiene el surfactante tiene una concentración de surfactante en  $\text{H}_2\text{O}$  comprendida entre 1 y 10% en peso, conteniendo esta solución también entre 6 y 20% en peso de una disolución acuosa de HCl de concentración 2 M. La relación en peso entre las soluciones de  $\text{CeO}_2$  coloidal y la solución que contiene el surfactante está comprendida entre 0.015 y 0.060. La solución resultante de mezclar estas dos se puede envejecer a temperaturas entre 20 y 90°C durante periodos comprendidos entre 2 y 40 horas. El sólido formado se filtra, se lava, y se seca, calcinándose a temperaturas superiores a 300°C durante al menos 0.5 horas. El



surfactante puede extraerse opcionalmente por extracción siguiendo procedimientos conocidos en el arte.

Sobre el soporte calcinado, se deposita el oro, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, que  
5 comprende depositar el oro sobre nanopartículas de óxido de cerio mesoestructurado con un tamaño de diámetro menor de 10 nm.

El oro se puede depositar sobre el soporte de óxido de cerio mesoestructurado mediante un método cualquiera  
10 conocido en la técnica. Preferentemente se usa un método seleccionado entre impregnación, deposición-precipitación y deposición química de vapor.

De manera más preferida aún el procedimiento comprende:

- 15 - preparar una solución de oro que tiene un pH mayor de 2,
- modificar el pH de la solución de oro, hasta obtener una solución de oro con un pH básico, preferentemente un pH igual a 10,
- 20 - añadir la solución de oro básica sobre un soporte de óxido de cerio nanocristalino mesoestructurado, formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm,
- modificar el pH de la solución de oro hasta obtener un pH comprendido entre 8 y 10, provocando la precipitación  
25 del oro sobre el soporte y
- lavar el soporte sobre el que se ha depositado el oro.

El catalizador final, se trata de la misma manera a como se describió anteriormente para el caso de utilizar  
30 como soporte nanopartículas de óxido de cerio no estructurado.

Es un objeto adicional de la presente invención un catalizador para la oxidación selectiva de monóxido de carbono, caracterizado porque comprende oro soportado sobre

óxido de cerio nanocristalino, que tiene un tamaño promedio de partícula inferior a 10 nm.

El catalizador definido tiene una superficie específica superior a  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

5 El contenido de oro sobre el soporte de óxido de cerio formado por nanocristales, está comprendido entre 0.5 y 6% en peso.

El hecho de utilizar como soporte del oro nanocristales de  $\text{CeO}_2$  con un tamaño promedio inferior a 10  
10 nm y con una superficie específica superior a  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  permite obtener catalizadores de oro soportado más activos para la oxidación selectiva de CO a  $\text{CO}_2$  que los obtenidos hasta el momento utilizando  $\text{CeO}_2$  como soporte, y se alcanzan actividades todavía mayores si el tamaño de  
15 nanocristales de óxido de cerio es igual o inferior a 8 nm. Además El catalizador formado por oro sobre nanocristales de óxido de cerio es también activo y selectivo si estos nanocristales se mesoestructuran formando un material mesoporoso ordenado. En este caso se obtienen catalizadores  
20 con una superficie BET superior a los  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

En los ejemplos que se presentan a continuación, se describe el método de preparación de los catalizadores objeto de esta patente y su actividad y selectividad en la oxidación selectiva de CO a  $\text{CO}_2$ .

25

#### **EJEMPLOS**

**Ejemplo 1. Preparación de un catalizador de oxidación basado en oro sobre nanopartículas de óxido de cerio con un tamaño promedio de 3.3 nm.**

30 Se prepara una disolución acuosa con 14 g de  $\text{HAuCl}_4$  en 2 litros de agua desionizada. Se añaden, posteriormente, 750 g de una disolución acuosa de NaOH (0,2 M). La disolución resultante se añade a una suspensión de 126 g de nanopartículas de óxido de cerio con un tamaño promedio de

3.3 nm en 2,5 g de agua desionizada, bajo agitación. A continuación, se añaden 139 g de una disolución acuosa de NaOH (0,2 M) y se deja, en agitación, durante 16 h. La suspensión obtenida se filtra y el sólido resultante se lava con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros. Finalmente, el sólido se seca a 100°C durante 16 h. El porcentaje final en peso de oro en el catalizador fue de 2,8%.

10 **Ejemplo 2. Preparación de un óxido de cerio mesoestructurado**

El material mesoestructurado de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se preparó a partir de una disolución coloidal de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> con un diámetro medio de 5 nm que se utilizaron como bloques de construcción. Para la preparación del sólido mesoporoso ordenado se partió de una dispersión coloidal 4.0 Molar en Ce formado por nanopartículas, siendo el pH de la solución ácido, y la relación [H<sup>+</sup>]/[CeO<sub>2</sub>] (referida a la concentración de nanopartículas) de 0.024. Entonces, 10 g de poli(alquileno oxido) (E<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> plurónico P<sub>123</sub> de BASF) se disolvieron en 35 cc de H<sub>2</sub>O y 38.0 cc de HCl 2M. 4.88 cc de la disolución coloidal de CeO<sub>2</sub>, antes descrita, se añadió a la solución anterior. La disolución resultante se envejece a 45°C durante 16 horas, y después durante 12 horas a 80°C. El sólido formado se filtró, lavó y calcinó a 500°C durante 6 horas. La temperatura de calcinación (500°C) se alcanzó calentando lentamente, durante un periodo de 6 horas.

30 **Ejemplo 3. Preparación de un catalizador de oxidación basado en oro sobre óxido de cerio formado por nanopartículas de 4 nm de diámetro medio mesoestructuradas**

Se prepara una disolución acuosa con 14 g de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> en 2 litros de agua desionizada. Se añaden, posteriormente,

750 g de una disolución acuosa de NaOH (0,2 M). La disolución resultante se añade a una suspensión de 126 g de nanopartículas de óxido de cerio mesoestructuradas, según el ejemplo 2, en 2,5 g de agua desionizada, bajo agitación.

5 A continuación, se añaden 139 g de una disolución acuosa de NaOH (0,2 M) y se deja, en agitación a un pH de 10, durante 16 h. La suspensión obtenida se filtra y el sólido resultante se lava con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros. Finalmente, el sólido se seca a

10 100°C durante 16 h. El porcentaje final en peso de oro en el catalizador fue de 2,1%.

**Ejemplo 4: Uso del catalizador del ejemplo 1 para la oxidación de monóxido de carbono**

15 0,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla de gases A y B, con una relación molar A/B= 2/8. La mezcla A es una mezcla de gases, con un relación molar monóxido de

20 carbono:aire= 1/99. La mezcla B es helio puro. A una temperatura de reacción de 10°C y un caudal total de gases de 0.5 l/min, el análisis de reactivos y productos muestra una conversión de monóxido de carbono del 100 %.

25 **Ejemplo 5: Uso del catalizador del ejemplo 3 para la oxidación de monóxido de carbono**

0,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla de gases A y

30 B, con una relación molar A/B= 2/8. La mezcla A, es una mezcla de gases con un relación molar monóxido de carbono:aire= 1/99. La mezcla B, es helio puro. A una temperatura de reacción de 10°C y un caudal total de gases

de 0.5 l/min, el análisis de reactivos y productos muestra una conversión de monóxido de carbono del 100 %.

**Ejemplo 6: Uso del catalizador del ejemplo 1 para la oxidación de monóxido de carbono en presencia de hidrógeno**

0,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla de gases A y B, con una relación molar A/B= 5/7. La mezcla A, es una mezcla de gases con un relación molar monóxido de carbono:oxígeno:helio= 2/1/97. La mezcla B es hidrógeno puro. A una temperatura de reacción de 60°C y un caudal total de gases de 1,2 l/min, el análisis de reactivos y productos muestra una conversión de monóxido de carbono del 61%, con una conversión de hidrógeno del 0,30%.

**Ejemplo 7: Uso del catalizador del ejemplo 3 para la oxidación de monóxido de carbono en presencia de hidrógeno**

0,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla de gases A y B, con una relación molar A/B= 5/7. La mezcla A, es una mezcla de gases con un relación molar monóxido de carbono:oxígeno:helio= 2/1/97. La mezcla B, es hidrógeno puro. A una temperatura de reacción de 60°C y un caudal total de gases de 1,2 l/min, el análisis de reactivos y productos muestra una conversión de monóxido de carbono del 56% con una conversión de hidrógeno del 0,30%.

**Ejemplo 8. Preparación de un catalizador de oxidación basado en oro sobre óxido de cerio que no está formado por nanopartículas definidas, y preparado por precipitación.**

5 Se adiciona una disolución amoniaca (25 % en peso de amoniaco en agua) a una disolución de nitrato de cerio (25,0 g de nitrato de cerio en 200 g de agua) hasta alcanzar un pH de 9,0 y se deja en agitación durante 1 hora. A continuación, se filtra el sólido y se sea a 100°C  
10 durante 16 horas. Finalmente se calcina en aire a 500°C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, obteniéndose un óxido de cerio con un área superficial de 69 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Se prepara una disolución acuosa con 1.0 g de HAuCl<sub>4</sub>  
15 en 200 ml de agua desionizada. Se añaden, posteriormente, una disolución acuosa de NaOH (0,2 M) hasta alcanzar un pH de 10. La disolución resultante se añade a una suspensión de 9.0 g de óxido de cerio, descrito anteriormente, en 0,3 g de agua desionizada, bajo agitación. A continuación, se  
20 añaden 139 g de una disolución acuosa de NaOH (0,2 M) y se deja, en agitación, durante 16 h. La suspensión obtenida se filtra y el sólido resultante se lava con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros. Finalmente, el sólido se seca a 100°C durante 16 h. El porcentaje final en peso de  
25 oro en el catalizador fue de 2,09%.

**Ejemplo 9. Uso del catalizador del ejemplo 8 para la oxidación de monóxido de carbono**

0,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 8 se  
30 introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla de gases A y B, con una relación molar A/B= 2/8. La mezcla A, es una mezcla de gases con un relación molar monóxido de carbono:aire= 1/99. La mezcla B, es helio puro. A una

temperatura de reacción de 10°C y un caudal total de gases de 0.5 l/min, el análisis de reactivos y productos muestra una conversión de monóxido de carbono del 5.0 %.

5 **Ejemplo 10. Uso del catalizador del ejemplo 8 para la oxidación de monóxido de carbono en presencia de hidrógeno**

0,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 8 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla de gases A y  
10 B, con una relación molar A/B= 5/7. La mezcla A, es una mezcla de gases con un relación molar monóxido de carbono:oxígeno:helio= 2/1/97. La mezcla B, es hidrógeno puro. A una temperatura de reacción de 60°C y un caudal total de gases de 1,2 l/min, el análisis de reactivos y  
15 productos muestra una conversión de monóxido de carbono del 27% con una conversión de hidrógeno del 0,50%.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para oxidar selectivamente monóxido de carbono en una mezcla de gases caracterizado porque comprende hacer reaccionar la mezcla de gases con un oxidante en presencia de un catalizador que comprende oro y óxido de cerio nanocristalino formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador comprende un soporte de óxido de cerio nanocristalino mesoestructurado.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho catalizador comprende un soporte de óxido de cerio nanocristalino en el que las nanopartículas de óxido de cerio tienen un diámetro promedio menor o igual de 8 nm
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador tiene un contenido en oro comprendido entre 0.5 y 6% en peso.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el oxidante es oxígeno.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la oxidación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 10 y 130°C.
7. Un procedimiento para preparar un catalizador que comprende oro y un soporte de óxido de cerio nanocristalino formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm caracterizado porque dicho procedimiento, comprende



depositar el oro sobre nanopartículas de óxido de cerio con un tamaño de diámetro menor de 10 nm.

5 8. Un procedimiento para preparar un catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizado porque el oro se deposita sobre el soporte mediante un método seleccionado entre impregnación, deposición-precipitación y deposición química de vapor.

10 9. Un procedimiento para preparar un catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 ú 8, caracterizado porque comprende:

- preparar una solución de oro que tiene un pH superior a 2,

15 - modificar el pH de la solución de oro, hasta obtener una solución de oro con un pH básico,

- añadir la solución de oro con pH básico sobre un soporte de óxido de cerio nanocristalino, formado por partículas con un diámetro medio menor de 10 nm,

20 - modificar el pH de la solución de oro hasta obtener un pH comprendido entre 8 y 10, provocando la precipitación del oro sobre el soporte y

- lavar el soporte sobre el que ha precipitado el oro.

25 10. Un procedimiento para preparar un catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el soporte de óxido de cerio nanocristalino está en forma de suspensión coloidal.

30 11. Un procedimiento para preparar un catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la solución de oro es una solución acuosa de una sal de oro.

12. Un procedimiento para preparar un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 7, a 11, caracterizado porque el soporte de óxido de cerio está mesoestructurado.

5

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el soporte de óxido de cerio mesoestructurado se prepara mezclando una solución coloidal de partículas de óxido de cerio que tienen un diámetro promedio igual o inferior a 10 nm con una solución acuosa que contiene un agente estructurante.

10

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el agente estructurante es un surfactante.

15

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el surfactante es un polímero de óxidos de alquenos.

20

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el polímero de óxidos de alquenos es  $E_{20}PO_{70}EO_{20}$  plurónico P<sub>123</sub>.

25

17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el soporte de óxido de cerio mesoestructurado se prepara:

30

- mezclando una solución acuosa coloidal ácida de partículas de óxido de cerio que tienen un diámetro promedio igual o inferior a 10 nm con una solución acuosa de un polímero de óxidos de alquenos,
- evaporando la solución homogénea y
- calcinando en aire el producto obtenido a temperaturas superiores a 300°C.

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el soporte de óxido de cerio mesoestructurado se prepara introduciendo en el medio de síntesis un agente funcionalizante.

5

19. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el agente funcionalizante es un aminoácido.

20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 14, en el que el surfactante ocluido en el material mesoestructurado se elimina por un medio seleccionado entre extracción y calcinación.

21. Un catalizador para la oxidación selectiva de 15 monóxido de carbono en una mezcla de gases, caracterizado porque comprende oro soportado sobre óxido de cerio nanocrystalino, en el que dicho óxido de cerio está formado por partículas con un tamaño promedio inferior a 10 nm.

20 22. Un catalizador para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en una mezcla de gases según la reivindicación 21, caracterizado porque dicho óxido de cerio está formado por partículas con un tamaño promedio inferior a 8 nm.

25

23. Un catalizador para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en una mezcla de gases según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende una cantidad de oro comprendida ente 0.5 y 6% en peso.

30

24. Un catalizador para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en una mezcla de gases según la reivindicación 21, caracterizado porque dicho catalizador tiene una superficie específica superior a  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

25. Un catalizador para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en una mezcla de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque el soporte de óxido de cerio nanocristalino está  
5 mesoestructurado.

26. Un catalizador para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en una mezcla de gases según la reivindicación 25, caracterizado porque dicho catalizador  
10 tiene una superficie específica superior a  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2004/070109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <b>IPC<sup>7</sup> B01D53/94, B01J 23/66, B01J35/02</b> 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) <b>IPC<sup>7</sup> B01D, B01J</b> 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) <b>CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS</b>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	PANZERA, G. ET AL. "CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application" JOURNAL OF POWER SOURCES. 03-09-2004 Vol.135. <b>pages 177-183</b> <b>the whole document</b>	1-2, 4-11, 21, 23
P,X	JACOBS, G. ET AL. "Water-gas shift: in situ spectrosopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. May 2004. Vol.262. <b>pages 177-187</b> <b>the whole document</b>	1-11, 13, 14, 20-26
X	EP 0602865 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 22-06-1994. <b>the whole document</b>	1-12, 21- 26
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>12 April 2005 (12.04.2005)</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 April 2005 (27.04.2005)</b>
Name and mailing address of the ISA/ <b>S.P.T.O.</b>		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2004/070109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TSCHOPE, A. ET AL: "Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation" NANOSTRUCTURED MATERIALS. 1997 Vol.9 pages 423-432 the whole document	1-12, 21-26
A	TERRIBLE, D. ET AL "The Synthesis and Characterization of Mesoporous High-Surface Area Ceria Prepared Using a Hybrid Organic/Inorganic Route" JOURNAL OF CATALYSIS 15-08-1998 Vol. 178. pages 299-3	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/070109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0602865 A1	22.06.1994	CA 2111529 A1	19.06.1994
		AU 5247493 A	30.06.1994
		JP 6219721 A	09.08.1994
		US 5480854 A	02.01.1996
		AU 675463 B2	06.02.1997
		US 5993762 A	30.11.1999
		AT 192668 T	15.05.2000
		DE 69328610 D	15.06.2000
		ES 2145036 T	01.07.2000
		DK 602865 T	07.08.2000
		PT 602865 T	31.08.2000
		GR 3033466 T	29.09.2000
		DE 69328610 T	11.01.2001
-----			

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ ES 2004/070109

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> B01D53/94, B01J 23/66, B01J35/02

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

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

CIP<sup>7</sup> B01D, B01J

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, WPI, XPESP, HCAPLUS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	PANZERA, G. ET AL. "CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application" JOURNAL OF POWER SOURCES. 03-09-2004 Vol.135. Páginas 177-183. Todo el documento.	1-2, 4-11, 21, 23
P,X	JACOBS, G. ET AL. "Water-gas shift: in situ spectrosopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. Mayo 2004. Vol.262. Páginas 177-187. Todo el documento.	1-11, 13, 14, 20-26
X	EP 0602865 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 22-06-1994. Todo el documento	1-12, 21- 26

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:	"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.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"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.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

12 Abril 2005 (12.04.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

27 ABR 2005 27.04.2005

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono + 34 91 3493048



# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2004/070109

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	TSCHÖPE, A. ET AL: "Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation" NANOSTRUCTURED MATERIALS. 1997 Vol.9 Páginas 423-432 Todo el documento.	1-12, 21-26
A	TERRIBLE, D. ET AL "The Synthesis and Characterization of Mesoporous High-Surface Area Ceria Prepared Using a Hybrid Organic/Inorganic Route" JOURNAL OF CATALYSIS 15-08-1998 Vol. 178. Páginas 299-3	

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2004/070109

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 0602865 A1	22.06.1994	CA 2111529 A1	19.06.1994
		AU 5247493 A	30.06.1994
		JP 6219721 A	09.08.1994
		US 5480854 A	02.01.1996
		AU 675463 B2	06.02.1997
		US 5993762 A	30.11.1999
		AT 192668 T	15.05.2000
		DE 69328610 D	15.06.2000
		ES 2145036 T	01.07.2000
		DK 602865 T	07.08.2000
		PT 602865 T	31.08.2000
		GR 3033466 T	29.09.2000
		DE 69328610 T	11.01.2001
		-----	