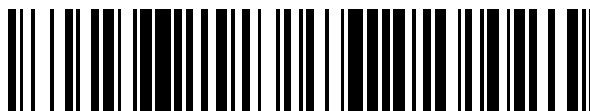


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 365**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/656** (2006.01)

**C01B 3/16** (2006.01)

**H01M 8/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2006 E 06844780 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1963009**

54 Título: **Condiciones de procesamiento para catalizadores de desplazamiento del gas de agua bimetálicos de Pt-Re**

30 Prioridad:

**16.12.2005 US 303369**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.06.2014**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 Campus Drive  
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**RUETTINGER, WOLFGANG F. y  
FARRAUTO, ROBERT J.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 467 365 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Condiciones de procesamiento para catalizadores de desplazamiento del gas de agua bimetálicos de Pt-Re

## CAMPO DE LA INVENCION

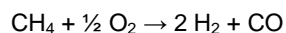
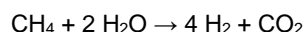
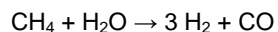
5 La presente invención se refiere a condiciones de funcionamiento optimizadas para catalizadores de desplazamiento del gas de agua bimetálicos de platino (Pt) - renio (Re) para prolongar la duración de los catalizadores.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

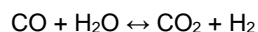
10 Las pilas de combustible convierten directamente energía química en electricidad eliminando de ese modo las etapas de procesamiento mecánicas que limitan la eficacia termodinámica, y se han propuesto como una fuente de energía para muchas aplicaciones. La pila de combustible puede ser de dos a tres veces más eficaz que el motor de combustión interna con poca, si la hay, emisión de contaminantes primarios tales como monóxido de carbono, hidrocarburos y NO<sub>x</sub>. Los vehículos accionados por pilas de combustible que reforman hidrocarburos para accionar la pila de combustible generan menos dióxido de carbono (gas con efecto invernadero) y tienen una eficacia de combustible mejorada.

15 Las pilas de combustible, incluyendo pilas de combustible de PEM [también llamadas pilas de combustible de electrolito de polímero sólido o (SPE)], generan energía eléctrica en una reacción química entre un agente reductor (hidrógeno) y un agente oxidante (oxígeno) que se alimentan a las pilas de combustible. Una pila de combustible de PEM incluye un ánodo y un cátodo separados por una membrana que habitualmente es una membrana de resina de intercambio iónico. El ánodo y el cátodo típicamente están contruidos por partículas de carbono finamente divididas, partículas catalíticas soportadas sobre las partículas de carbono y resina conductora de protones  
20 entremezclada con las partículas catalíticas y de carbono. En el funcionamiento típico de pilas de combustible de PEM, hidrógeno gaseoso se oxida electrolíticamente hasta iones hidrógeno en el ánodo compuesto por catalizadores de reacción de platino depositados sobre un electrodo de carbono conductor. Los protones pasan a través de la membrana de resina de intercambio iónico, que puede ser un fluoropolímero de ácido sulfónico llamado una membrana de intercambio de protones. Se produce H<sub>2</sub>O cuando los protones se combinan a continuación con  
25 oxígeno que se ha reducido electrolíticamente en el cátodo. Los electrones fluyen a través de un circuito externo para producir trabajo, creando un potencial eléctrico a través de los electrodos.

Los procesadores de combustible (también conocidos como reformadores de combustible) generan una corriente gaseosa que contiene hidrógeno que se puede usar para alimentar la pila de combustible o generar hidrógeno para una aplicación química especial o para el almacenamiento en una estación de abastecimiento de hidrógeno. Los  
30 procesadores de combustible incluyen reactores que reforman con vapor de agua materias primas hidrocarbonadas (p. ej., gas natural, LPG) y derivados de hidrocarburos (p. ej., alcoholes) para producir una corriente de procesamiento enriquecida en hidrógeno. Otro procedimiento viable para reformar hidrocarburos es el llamado procedimiento de reformado autotérmico, que combina oxidación parcial con reformado con vapor de agua. Otros subproductos del reformado de un hidrocarburo incluyen monóxido de carbono y dióxido de carbono. Por ejemplo, el  
35 metano se convierte en hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono mediante las tres reacciones posteriores:



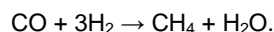
40 A continuación, el gas resultante se hace reaccionar en el reactor de desplazamiento del gas de agua en el que la corriente de procesamiento se enriquece adicionalmente en hidrógeno mediante la reacción de monóxido de carbono con vapor de agua en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés):



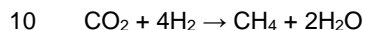
45 En procesadores de combustible, la reacción se efectúa a menudo en dos fases con propósitos de manejo de calor y para minimizar la concentración de CO de salida. La primera de las dos fases está optimizada para la reacción a temperaturas superiores (aproximadamente 350°C) y típicamente se efectúa usando catalizadores basados en combinaciones de óxido de hierro con cromia. La segunda fase se efectúa a temperaturas inferiores (aproximadamente 200°C) y típicamente se efectúa usando catalizadores basados en mezclas de materiales de cobre y cinc.

50 Otros catalizadores que se pueden usar para efectuar la reacción de desplazamiento del gas de agua incluyen

5 catalizadores basados en platino (Pt) tales como platino sobre un soporte de alúmina o platino sobre un soporte que contiene óxido de cerio. Aunque eficaces para producir hidrógeno usando la reacción de desplazamiento del gas de agua cuando se hacen funcionar a temperaturas por encima de aproximadamente 300°C, los catalizadores para la reacción de desplazamiento del gas de agua también provocan la formación de metano (CH<sub>4</sub>) catalizando la reacción de CO con hidrógeno según se muestra posteriormente:



Esta reacción secundaria no deseada sacrifica tres moles de hidrógeno por cada mol de monóxido de carbono convertido en metano. La metanación también se produce bajo estas condiciones con dióxido de carbono según la ecuación mostrada a continuación:



15 En esta reacción secundaria, se consumen cuatro moles de hidrógeno por cada mol de dióxido de carbono convertido en metano. La producción de metano durante la reacción de desplazamiento del gas de agua (denominada en la presente memoria "metanación") es una reacción secundaria que consume hidrógeno gaseoso en una reacción exotérmica para reducir finalmente el rendimiento de hidrógeno de la reacción de desplazamiento del gas de agua. Por otra parte, las reacciones de metanación se aceleran con las temperaturas crecientes del lecho de catalizador. Esta propiedad presenta un riesgo, ya que la reacción exotérmica puede dar como resultado una reacción de desbordamiento con dióxido de carbono, además de monóxido de carbono, que se metana. Se puede producir una pérdida de hidrógeno principal y el catalizador puede ser dañado por las altas temperaturas. Además, el metano es un gas con efecto invernadero. La pila de combustible se anuncia como un productor de energía libre de emisiones, y la liberación de metano no es deseable. El metano es difícil de quemar durante las condiciones de funcionamiento normales de la pila de combustible, así que producir una cantidad apreciable de metano es medioambientalmente desfavorable.

25 Los catalizadores basados en Pt son ahora la mejor opción para la sustitución de catalizadores de metales comunes en procesadores de combustible residenciales y en generadores de hidrógeno para la generación de hidrógeno in situ y pilas de combustible de PEM de baja temperatura. Sin embargo, el envejecimiento de los catalizadores basados en Pt es una desventaja común para este tipo de catalizador. Debido a los problemas de envejecimiento, los catalizadores de Pt se consideran generalmente inestables en diversas operaciones.

30 También se han usado metales tales como cobalto (Co), rutenio (Ru), paladio (Pd), rodio (Rh) y níquel (Ni) como catalizadores de WGS, pero normalmente no son demasiado activos para la reacción de WGS selectiva y provocan la metanación de CO en CH<sub>4</sub> bajo condiciones de reacción típicas. En otras palabras, el hidrógeno producido por la reacción de desplazamiento del gas de agua se consume a medida que reacciona con la alimentación de CO en presencia de tales catalizadores para dar metano. Esta actividad de reacción de metanación ha limitado la utilidad de metales tales como Co, Ru, Pd, Rh y Ni como catalizadores de desplazamiento del gas de agua.

35 Se han sugerido recientemente catalizadores bimetalicos de Pt-Re para el uso en la reacción de WGS. Por ejemplo, se observó que Pt-Re sobre un soporte de ceria-circonia mejoraba la velocidad de WGS en comparación con la velocidad observada con Pt solo soportado sobre ceria-circonia, "Pt-Re bimetallic supported on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as water-gas shift catalyst", Choung y cols., Catalysis Today 99 (2005) 257-262. La Patente de EE. UU. N° 6.777.117 expedida el 17 de agosto de 2004 y la Pub. de Pat. de EE. UU. N° 2003/0186804 publicada el 2 de octubre de 2003 divulgan catalizadores de WGS de Pt-Re similares.

40 Existe una necesidad de hacer funcionar un catalizador de desplazamiento del gas de agua basado en bimetálico de Pt-Re bajo condiciones que reduzcan el proceso de envejecimiento de tal catalizador y proporcionen un estado estable para la producción de cantidades eficaces de hidrógeno para el uso en pilas de combustible.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

45 La presente invención se dirige a un nuevo procedimiento que reduzca significativamente el envejecimiento de un catalizador de desplazamiento del gas de agua bimetalico de Pt-Re. Se ha encontrado sorprendentemente que la estabilidad y el funcionamiento eficaz prolongado de un catalizador de desplazamiento del gas de agua bimetalico de Pt-Re depende de 1) el contenido de CO del gas de alimentación, 2) la velocidad espacial del gas de alimentación, 3) el contenido de Pt del catalizador y 4) la temperatura. Se ha encontrado que un intervalo relativamente limitado de condiciones de funcionamiento da como resultado un envejecimiento muy reducido del catalizador bimetalico de Pt-Re durante la operación de desplazamiento del gas de agua.

Sorprendentemente, el catalizador de Pt-Re funciona eficazmente bajo ciertas condiciones, pero envejece continuamente en condiciones de funcionamiento fuera del intervalo de la invención. Esto es sorprendente debido a que el envejecimiento del catalizador habitualmente bien depende de la temperatura de funcionamiento o bien

cambia linealmente con la frecuencia de renovación del reaccionante. En la presente invención, el envejecimiento se reduce mucho bajo ciertas condiciones, incluyendo temperatura elevada, baja velocidad espacial y concentración de alimentación de CO de baja a media.

5 Se ha encontrado que, en general, el catalizador de desplazamiento del gas de agua bimetálico de Pt-Re funciona establemente a 1) baja velocidad espacial, 2) alta temperatura y 3) bajo contenido de CO del gas de alimentación a una concentración de Pt dada en el catalizador. Cuanto mayor es el contenido de Pt (a igual dispersión) del catalizador, mayor puede ser la velocidad espacial para el funcionamiento estable sin envejecimiento del catalizador.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 La Figura 1 muestra los puntos de igual estabilidad para un catalizador de Pt-Re dependiendo de la velocidad espacial y la temperatura a alta concentración de CO.

La Figura 2 muestra los puntos de igual estabilidad para un catalizador de Pt-Re dependiendo de la velocidad espacial y la temperatura a baja concentración de CO.

La Figura 3 muestra los puntos de igual estabilidad para un catalizador de Pt-Re dependiendo de la velocidad espacial y la concentración de CO a temperatura media.

15 La Figura 4 muestra los puntos de igual estabilidad para un catalizador de Pt-Re dependiendo de la velocidad espacial y la concentración de CO a alta temperatura.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

20 La presente invención proporciona un procedimiento para usar una composición catalítica de desplazamiento del gas de agua ("WGS") de Pt-Re dentro de condiciones de funcionamiento definidas que minimizan el envejecimiento de la composición catalítica.

25 El catalizador contiene al menos Pt y Re y, opcionalmente, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio. Típicamente, hay al menos 0,1% en peso del metal platino en la composición catalítica además de los metales opcionales. Preferiblemente, hay aproximadamente de 0,5 a 10% en peso, y, más preferiblemente, aproximadamente de 0,75 a 8% en peso de platino metálico en la composición catalítica. También se ejemplifican niveles del metal platino de 1,0 a 10% en peso. En general, las relaciones en peso de Pt:Re variarán de aproximadamente 10:1 a 1:5. También se ejemplifican relaciones de Pt:Re de aproximadamente 5:1 a 1:1 y, más típicamente, aproximadamente 5:1 a 2:1.

30 En general, el catalizador de Pt-Re bimetálico se proporciona sobre un soporte de óxido inorgánico. Vehículos de soportes de óxido inorgánico útiles incluyen soportes de óxido inorgánico de alta superficie específica. Estos soportes de óxido inorgánico incluyen, por ejemplo, alúmina, circonia, titania, sílice activadas y óxidos de metales de las tierras raras y óxidos mixtos de los mismos. Soportes particularmente útiles incluyen circonia, un óxido mixto de circonia-ceria o circonia o circonia-ceria impurificadas por una tierra rara. En general, el soporte de óxido inorgánico tendrá una superficie específica de al menos 10 m<sup>2</sup>/g. Más preferiblemente, el soporte de óxido inorgánico tiene una superficie específica de al menos 50 m<sup>2</sup>/g.

35 Para todas las realizaciones de la presente invención, el catalizador se forma preferiblemente dispersando platino y renio sobre un soporte de óxido inorgánico. El platino y el renio preferiblemente se dispersan sobre el soporte de óxido inorgánico poniendo en contacto el soporte con sales solubles en agua o dispersables en agua del platino y el renio durante un tiempo suficiente para impregnar el soporte de óxido inorgánico, seguido por una etapa de secado. La impregnación se puede realizar usando impregnación con humedad incipiente en la que se emplean volúmenes mínimos de las soluciones de sal metálica para embeber el soporte de óxido inorgánico. En otras realizaciones, la impregnación se puede conseguir mediante el uso de proporciones mayores de soluciones de sales metálicas de platino y renio. Sales metálicas de platino y renio adecuadas incluyen, pero no se limitan a, nitrato de platino, hidróxido de platino solubilizado con amina, perrenato amónico, ácido perrénico, etc. El material de soporte que contiene los componentes metálicos del grupo del platino y el renio se puede calcar para formar el metal u óxidos, preferiblemente a una temperatura por encima de aproximadamente 400°C.

45 El soporte de óxido inorgánico se puede modificar mediante la adición al mismo de un óxido de metal de las tierras raras. Los metales de las tierras raras están representados por los números atómicos 57-71 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, las tierras raras que se pueden incorporar en el soporte de óxido inorgánico incluyen los óxidos de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio y gadolinio. También son útiles los óxidos de itrio. El óxido de metal de las tierras raras preferiblemente se dispersa sobre el soporte de óxido inorgánico poniendo en contacto el soporte de óxido inorgánico con una sal soluble en agua o dispersable en agua del metal de las tierras raras durante un tiempo suficiente para impregnar el soporte de óxido inorgánico, seguido por una etapa de secado. La impregnación se puede realizar usando impregnación por humedad incipiente en la que se

emplean volúmenes mínimos de las soluciones de sal de las tierras raras para embeber el soporte de óxido inorgánico. En otras realizaciones, la impregnación se consigue mediante el uso de proporciones mayores de soluciones de sales de metales de las tierras raras. Sales de metales de las tierras raras incluyen, pero no se limitan a, cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, etc. de tierras raras. Después del secado, la sal de tierra rara se convierte en el óxido mediante calcinación al aire a temperaturas de por encima de aproximadamente 300°C. El óxido de metal de las tierras raras, si está presente, típicamente comprenderá de 2 a 20% en peso con relación al catalizador. También se ejemplifican niveles del óxido de tierra rara de 3 a 15% en peso.

El catalizador bimetalico de Pt-Re también se puede modificar mediante la adición de un promotor catalítico de molibdeno. Tal promotor está típicamente en la forma del óxido, es decir MoO<sub>3</sub>. También se pueden usar molibdatos, tales como BaMoO<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. En general, tales promotores, si se usan, estarán presentes en cantidades de aproximadamente 0,1 a 10% en peso del catalizador. Niveles de los óxidos de Mo también pueden incluir de 1 a 5% en peso del catalizador.

Opcionalmente, el catalizador que comprende un soporte de óxido inorgánico, un metal del grupo del platino y un metal renio se puede mejorar mediante la adición de compuestos de metal alcalino. En particular, se ha encontrado que la adición de compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio incrementa la actividad catalítica inicial. En general, el componente de metal alcalino se puede añadir al catalizador dispersando el compuesto de metal alcalino en agua e impregnando el soporte de óxido inorgánico modificado, secando y calcinando al aire para dar el óxido de metal alcalino. El compuesto de metal alcalino se puede añadir simultáneamente con la impregnación de platino o en una etapa separada. Para la incorporación en el catalizador mediante impregnación, el componente de metal alcalino puede estar en la forma, por ejemplo, de las sales de hidróxido, o cloruro, nitrato, sulfato, carbonato, etc., o la sal de metal alcalino de ácidos orgánicos inferiores tales como la sal de acetato de metal alcalino. En general, la cantidad del componente de metal alcalino si se incorpora en el catalizador como metal alcalino variará de aproximadamente 0,1 a 15% en peso con relación al soporte, con cantidades de 0,5 a 10% en peso también ejemplificadas.

Las composiciones de recubrimiento, los productos extruidos y los comprimidos del catalizador se forman preferiblemente a partir de composiciones catalíticas en polvo que contienen los metales platino y renio. Alternativamente, los metales platino y renio se pueden añadir después de formar la composición catalítica en cualquiera de las formas útiles.

Las composiciones (o "suspensiones") de recubrimiento del catalizador para la deposición sobre sustratos son una forma particularmente útil de la composición catalítica de esta invención. Tales composiciones de recubrimiento se preparan usando métodos conocidos en la técnica. Preferiblemente, el catalizador se muele en molino de bolas como una lechada usando suficiente agua para preparar una suspensión de una concentración deseada. La concentración de los sólidos en la suspensión de recubrimiento se puede usar como un método para controlar el grosor del revestimiento de catalizador finalmente depositado sobre el sustrato. Por ejemplo, incrementar el porcentaje en peso de sólidos en la suspensión acuosa dará como resultado un revestimiento catalítico más grueso.

Generalmente, también es ventajoso preparar suspensiones que tengan partículas de tamaños de partícula pequeños, p. ej., menos de 10 µm, para anclar el catalizador sobre el sustrato. Por lo tanto, típicamente se mide la distribución de tamaños de partícula de la suspensión y la molienda se continúa hasta que se haya alcanzado el tamaño de partícula deseado. De nuevo, aglutinantes tales como formas hidratadas de alúmina, p. ej., pseudoboehmita, se incluyen opcionalmente en las suspensiones para mejorar la adherencia del recubrimiento a las paredes del sustrato.

Las suspensiones de recubrimiento se depositan sobre los sustratos mediante métodos muy conocidos para los expertos normales. Así, por ejemplo, en una preparación típica de un sustrato de nido de abeja, se puede preparar una capa del catalizador de Pt-Re soportado introduciendo el sustrato en un depósito que contiene un volumen suficiente de la suspensión de modo que el sustrato se sumerja completamente. Posteriormente, el sustrato revestido se puede secar y calcinar. Alternativamente, el sustrato se puede revestir usando un catalizador que solo contiene Pt y el Re se añade después de la etapa de revestimiento mediante la introducción del sustrato en una solución de un compuesto soluble de Re.

Según se mencionó anteriormente, el catalizador de recubrimiento se puede disponer sobre los sustratos para formar sustratos monolíticos revestidos. Aunque se puede usar una variedad de sustratos, el sustrato es preferiblemente del tipo con uno o más cuerpos monolíticos que tienen una pluralidad de pasajes (canales) para el flujo de gas finamente divididos que se extienden a su través. Preferiblemente, el sustrato monolítico es del tipo que tiene una pluralidad de pasajes finos paralelos para el flujo de gas que se extienden a través del eje longitudinal del sustrato desde una entrada o una cara de salida, de modo que los canales están abiertos al flujo de fluido a su través (denominado a menudo un "sustrato de nido de abeja"). Los pasajes, que son esencialmente rectos desde la entrada y la salida de los sustratos, están definidos por paredes sobre las que la composición catalítica se puede revestir en composiciones de recubrimiento de modo que los gases que fluyen a través de los pasajes entren en contacto con el material catalítico.

5 Sustratos de nido de abeja monolíticos están disponibles comercialmente en diversos tamaños y configuraciones. Los pasajes de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas que pueden ser de cualquier conformación transversal y tamaño adecuados tales como trapezoidales, rectangulares, cuadrados, sinusoidales, hexagonales, ovalados, circulares. Tales sustratos monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 108,5 o más canales de flujo ("celdillas") por  $\text{cm}^2$  (hasta 700 canales por pulgada cuadrada de sección transversal, aunque se pueden usar bastante menos. Por ejemplo, el sustrato puede tener de aproximadamente 9,3 a 93, más habitualmente de aproximadamente 31 a 62 celdillas por  $\text{cm}^2$  (aproximadamente 60 a 600, más habitualmente aproximadamente 200 a 400 por pulgada cuadrada ("cpsí")).

10 Se conocen diversos tipos de materiales de construcción para sustratos de nido de abeja. El sustrato de nido de abeja puede estar hecho de una variedad de materiales, incluyendo materiales metálicos o cerámicos. En algunas realizaciones, el sustrato monolítico puede estar hecho de un material poroso cerámico compuesto por uno o más óxidos metálicos, p. ej., alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice-titania, mullita, cordierita, circonia, circonia-ceria, circonia-espínela, circonia-mullita, carburo de silicio y similares. Algunos ejemplos no limitativos de monolitos cerámicos pueden incluir los hechos de: circonio, titanato de bario, porcelana, óxido de torio, óxido de magnesio, 15 esteatita, boro o carbonatos de silicio, cordierita-alúmina  $\alpha$ , nitruro de silicio, espodumena, alúmina-sílice-magnesia, silicato de circón, silimanita, silicatos de magnesio, circón, petalita, alúmina  $\alpha$  y aluminosilicatos. Un ejemplo de un material disponible comercialmente para el uso como el sustrato para la presente invención es la cordierita, que es un material de alúmina-magnesia-sílice.

20 El sustrato monolítico metálico puede ser un sustrato de nido de abeja hecho de un metal refractario tal como un acero inoxidable u otras aleaciones resistentes a la corrosión basadas en hierro adecuadas (p. ej., aleación de hierro-cromo). Se pueden producir monolitos metálicos, por ejemplo, a partir de aleaciones de cromo, aluminio y cobalto, tales como las comercializadas bajo el nombre comercial KANTHAL, o los producidos a partir de aleaciones de hierro, cromo, aluminio e itrio, comercializadas bajo la marca comercial de FECRALLOY. El metal también puede ser acero al carbono o hierro fundido simple. Los sustratos monolíticos se fabrican típicamente a partir de tales 25 materiales colocando una hoja metálica plana y una corrugada una sobre otra y enrollando las hojas apiladas en una configuración tubular alrededor de un eje paralelo a las configuraciones, para proporcionar un cuerpo de conformación cilíndrica que tiene una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos paralelos, que pueden variar, típicamente, de aproximadamente 31 a aproximadamente 186 por  $\text{cm}^2$  (de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.200 por pulgada cuadrada) de área lateral. También se pueden usar como las estructuras monolíticas cambiadores de calor, que típicamente están formados por materiales cerámicos.

30 El sustrato también puede estar hecho de una espuma cerámica o metálica. Sustratos en forma de espumas son muy conocidos en la técnica anterior, p. ej., véase la Patente de EE. UU. Nº 3.111.396.

35 El catalizador puede estar en la forma de productos extruidos. El catalizador en polvo calcinado que contiene soporte de óxido inorgánico y metales platino y renio se mezcla típicamente con un aglutinante y se extruye a través de una boquilla de la conformación deseada, se seca y se calina. Alternativamente, el soporte de óxido inorgánico se puede extruir, secar y calinar. A continuación, el producto extruido calcinado se puede impregnar con los metales platino y renio y otros componentes opcionales analizados anteriormente. Aglutinantes útiles típicos incluyen formas hidratadas de alúmina (p. ej., pseudoboehmita), aglutinantes de sílice, aglutinantes de arcilla, aglutinantes de circonia y similares. La calcinación posterior da las partículas metálicas catalíticamente activas sobre el soporte.

40 La presente invención se refiere, en particular, a procedimientos para usar los catalizadores de la invención. En una realización preferida, los catalizadores de la invención se pueden usar en procedimientos para producir hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua dentro de condiciones de funcionamiento definidas. Por ejemplo, los catalizadores de WGS de la invención se pueden incorporar a un reactor que está cargado con una corriente gaseosa de entrada que contiene monóxido de carbono y vapor de agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono como productos en la corriente gaseosa de salida.

45 La composición de la corriente gaseosa de entrada para el procedimiento puede variar dependiendo de la fuente del monóxido de carbono reaccionante. El procedimiento de la invención es particularmente eficaz cuando la concentración de monóxido de carbono está presente en niveles de hasta 20% en volumen. Típicamente, se usan excesos molares de vapor de agua con relación a la cantidad de monóxido de carbono introducida en la corriente gaseosa de entrada. Generalmente, se prefieren relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$  de entre 1:1 (es decir, "1,0") y 20:1 (es decir, "20,0") en la corriente gaseosa de entrada, prefiriéndose particularmente las relaciones superiores del intervalo para una alta conversión de monóxido de carbono.

50 En generadores de hidrógeno in situ y/o aplicaciones a pilas de combustible del procedimiento de la invención, las corrientes gaseosas de entrada contienen típicamente al menos 10% en volumen de hidrógeno además del monóxido de carbono y vapor de agua. A menudo se utilizan volúmenes superiores de hidrógeno, p. ej., mayores de 30-50% en volumen, en aplicaciones a pilas de combustible. La corriente gaseosa de entrada contiene típicamente 10-25% en volumen de dióxido de carbono.

Además de monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno, la corriente gaseosa de entrada puede contener nitrógeno, y pequeñas cantidades de olefinas, alcoholes, aldehídos y/u otros hidrocarburos. Preferiblemente, la corriente gaseosa de entrada contiene no más de 4-5% en volumen de hidrocarburos.

5 La presión de la zona de reacción se mantiene preferiblemente por debajo de la presión del punto de rocío de la mezcla de reacción. Se debe admitir que se pueden usar presiones de la zona de reacción inferiores o superiores, tales como de atmosférica hasta aproximadamente 3,45 Pa (500 psig).

10 Preferiblemente, el procedimiento de la reacción de desplazamiento del gas de agua se lleva a cabo de un modo continuo haciendo pasar los reaccionantes sobre el catalizador contenido en una o más zonas de reacción. En general, velocidades espaciales horarias del gas de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000 hr<sup>-1</sup> VHSV medidas para un catalizador monolítico basándose en gas húmedo bajo condiciones estándar son particularmente adecuadas para la mayoría de las operaciones en pilas de combustible. Una temperatura de funcionamiento útil del procedimiento de desplazamiento del gas de agua es aproximadamente de 150 a 450°C. Un intervalo de funcionamiento preferido es de 200 a 400°C.

15 Los intervalos de temperatura óptimos para estos catalizadores hacen de ellos un candidato ideal para la incorporación en reactores de procesamiento de combustible que sirven como el componente de "alta temperatura" en reactores de desplazamiento del gas de agua. Como se indicará posteriormente, se elige un margen de funcionamiento de velocidad espacial y temperatura para los catalizadores de Pt-Re de la invención con respecto a la concentración de la alimentación de CO para reducir mucho el envejecimiento del catalizador. Fuera del margen de parámetros de funcionamiento, resulta un envejecimiento del catalizador. Contrariamente a la intuición, se ha encontrado, en general, que menores velocidades espaciales, menores concentraciones de CO y temperaturas superiores daban como resultado un envejecimiento muy reducido de los catalizadores de WGS de Pt-Re.

25 Aunque sin querer limitarse a esta teoría, se cree que el siguiente mecanismo puede explicar los resultados experimentales que se encuentran en los ejemplos posteriores. Hay dos procesos competitivos que determinan la estabilidad del catalizador contra la sinterización de las partículas de Pt catalíticamente activas, y la pérdida concomitante de actividad catalítica. Un proceso es la formación de una especie de carbonilo de Pt unida superficialmente, a través de la agregación de CO unido a la superficie del Pt, que debilita la interacción Pt-soporte y hace a los átomos de Pt "móviles" sobre la superficie y permite una sinterización de las partículas de Pt. El otro proceso es la retirada de moléculas de CO unidas a Pt. Este último proceso consiste en una conversión catalítica de CO que está unido sobre la superficie del Pt en CO<sub>2</sub> y una desorción de moléculas de CO unidas hacia la fase gaseosa. Este proceso proporciona un mecanismo de "limpieza" para la superficie del Pt. El equilibrio de estos dos procesos determina si la actividad del catalizador sigue siendo estable. Si la velocidad de la reacción de limpieza supera la velocidad de la reacción de desactivación (agregación de CO) el catalizador funciona establemente. Las velocidades de reacción de las dos reacciones dependen de la temperatura, la velocidad espacial y la concentración de CO (es decir, flujo de CO por unidad de tiempo).

35 Cuanto mayor es el caudal de CO (concentración y velocidad espacial de CO) por unidad de superficie de Pt, mayor es la probabilidad de formación de carbonilos de Pt y de ahí de sinterización de Pt. Cuanto mayor sea la temperatura, menor será la probabilidad de que el CO se una a la superficie de Pt (es decir, menor cobertura superficial) y de ahí menor será la posibilidad de formar una especie de carbonilo de Pt móvil. Además, a temperaturas superiores, el mecanismo de limpieza, es decir la renovación de moléculas de CO en moléculas de CO<sub>2</sub> o la desorción de CO, es más rápida. Por lo tanto, el CO unido se convierte o se retira antes de que se forme una concentración superficial crítica para la formación de especies de carbonilo lábiles.

45 Si la formación del carbonilo lábil superficial es más rápida que la reacción de WGS competitiva, el catalizador se sinteriza. Si domina la reacción catalítica de vapor de agua y CO para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, el catalizador es estable. Los datos presentados en la Tabla 2 posterior muestran que ajustar las condiciones de reacción puede cambiar las velocidades de reacción relativas y de ahí la estabilidad del catalizador funcionando a estas condiciones. Por ejemplo, si se funciona a una velocidad espacial de 15.000 h<sup>-1</sup> y una concentración de CO de 15% a 360°C, el catalizador funciona establemente ( $\Delta T(50)=-0,6$ ). Sin embargo, si la velocidad espacial se incrementa 3 veces (45.000 h<sup>-1</sup>) a la misma temperatura y concentración de CO, el catalizador envejece a una velocidad de  $\Delta T(50)=10^\circ\text{C}$  en 20 horas. Por lo tanto, el envejecimiento no es lineal en flujo de CO sobre el catalizador (es decir 3 veces superior a una velocidad espacial 3 veces superior).

Más específicamente, se ha encontrado a través del análisis de los resultados experimentales con el paquete informático "Design Expert" (Stat-ease Inc.) que si se sigue la siguiente ecuación, se pueden conseguir reducciones en el envejecimiento del catalizador.

$$\Delta T(50)_{20h} = (5,51 + 4,40 \times 10^{-5} \times \text{VHSV} - 0,015 \times T + 0,049 \times \% \text{CO})^2 - 1,65$$

55 En donde:

T es la temperatura en grados centígrados.

(% CO) es el contenido de CO del gas de procesamiento seco (sin vapor de agua) en porcentaje en volumen. VHSV es la velocidad espacial horaria del gas para un catalizador que contiene 7,4 g de Pt por litro. El término se reemplaza por  $[VHSV \times (Pt(g/l)/7,4)]$  para catalizadores con diferente contenido de Pt.

- 5  $\Delta T(50)_{20h}$  es la diferencia de las temperaturas de 50% de conversión de CO, es decir, T (50) envejecido 20 h-T (50) reciente.

10 En esta invención, se desean valores de  $\Delta T(50)_{20h}$  de menos de 3 para un funcionamiento estable del catalizador. Valores de  $\Delta T(50)_{20h}$  de  $\leq 2$  son particularmente útiles para reducir mucho el envejecimiento. Se calcula que esta desviación media entre los puntos de datos experimentales y el  $\Delta T(50)$  predicho (calculado) basado en la ecuación es aproximadamente 3,5. Por lo tanto, valores calculados de menos de o igual a 5,0 en la ecuación todavía podrían estar en el intervalo de funcionamiento de  $T(50)_{20h} < 3$  deseado y por lo tanto están dentro del alcance de la invención. Por favor, véase la Tabla 2 posterior.

15 Por otra parte, se ha encontrado que el envejecimiento reducido de un catalizador de WGS de Pt-Re se consigue con cargas de catalizador analizadas previamente y las siguientes condiciones: CO (de 5 a 15% en volumen); VHSV ( $< 20.000 \text{ h}^{-1} \times Pt (g/l)/7,4$ ) y T ( $> 330^\circ\text{C}$ ). También se ejemplifican los siguiente parámetros: CO (de 5 a 15% en volumen) VHSV ( $8.000-15.000 \text{ h}^{-1} \times Pt (g/l)/7,4$ ) y T ( $360^\circ\text{C}$ ). Además del régimen de "alta" temperatura expresado inmediatamente, se ha encontrado que los regímenes de "baja" y "media" temperatura reducen mucho el envejecimiento del catalizador. Por ejemplo, se pueden usar las siguientes condiciones de funcionamiento:

Media:

20 **T = 280-320°C, CO = 10-20%, VHSV x Pt (g/l)/7,4 < 15.000 h<sup>-1</sup>**

Baja:

**T = 200-250°C, CO = 2-6%, VHSV x Pt (g/l)/7,4 < 2.500 h<sup>-1</sup>**

25 Aunque los catalizadores y los procedimientos de desplazamiento del gas de agua de la invención se pueden usar en cualquier aplicación en la que sea necesaria la producción de hidrógeno, una aplicación particularmente útil es en aparatos tales como procesadores de combustible que suministran hidrógeno a pilas de combustible. Según se analizó anteriormente, estos sistemas comprenden típicamente una serie de reactores que convierten combustibles hidrocarbonados (p. ej., gas natural, gasolina, gasóleo, gas de petróleo líquido y similares) en combustible de hidrógeno. Las conversiones que tienen lugar en los reactores incluyen reacciones de reformado y reacciones de desplazamiento del gas de agua para producir hidrógeno. También se pueden incluir en el aparato otros reactores y dispositivos de captura que reducen componentes no deseados en las corrientes de alimentación de hidrógeno (p. ej., monóxido de carbono y componentes azufrados), que finalmente se suministran a la pila de combustible.

### EJEMPLO 1

Un catalizador de WGS como el indicado posteriormente se usó para probar el envejecimiento.

Preparación de polvo de  $2\%Re/4\%Pt/2\%La_2(MoO_4)_3/ZrO_2:La_2O_3:Gd_2O_3$

35 Se preparó una solución de 1,023 ml de una solución de  $La(NO_3)_3$  ( $d=1,74 \text{ g/cc}$ ; 27% en peso de  $La_2O_3$ ) en 600 ml de agua desionizada. Se añadieron a la solución 50 g de polvo de  $ZrO_2:La_2O_3:Gd_2O_3$  y se agitó durante 15 minutos. Se añadió a la suspensión una solución de 0,79 g de  $(NH_4)_2MoO_4$  en menos de 30 minutos y se agitó durante 30 minutos adicionales. Se añadió a la suspensión solución de  $NH_4OH$  1 M hasta que el pH alcanzaba 9. Los sólidos se separaron por filtración y se lavaron dos veces con 200 ml de  $NH_4OH$  diluido. Los sólidos lavados se secaron durante 8 h a  $120^\circ\text{C}$  y se calcinaron 4 h a  $500^\circ\text{C}$ .

Se suspendieron 50 g del polvo anterior en 500 ml de agua desionizada con agitación. Se añadió gota a gota una solución de sal amónica de Pt que contenía 2,08 g de Pt y la agitación continuó durante 30 minutos. Se añadió ácido acético hasta que el pH alcanzaba 6. La suspensión se filtró, se secó y se calcinó como anteriormente.

45 10 g del polvo anterior se impregnaron con una solución de 0,3 g de  $NH_4ReO_4$  en agua hasta una humedad incipiente. El polvo se secó y se calcinó como anteriormente.

Preparación de monolitos:



Para la preparación de monolitos del catalizador, el polvo de catalizador 6%Pt/2%La<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mezcló con aglutinante de alúmina y se preparó una suspensión. El sustrato monolítico se introdujo en la suspensión hasta que se alcanzaba la ganancia de peso deseada. El catalizador se secó y se calcinó a 200°C durante 2 h y a 500°C durante 2 h.

- 5 El monolito se impregnó con Re mediante la introducción en una solución de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> para depositar 3% de Re calculado como % en peso frente al recubrimiento. El catalizador se secó y se calcinó como anteriormente.

La Tabla 1 lista algunas de las condiciones de prueba que conducen al descubrimiento de la presente invención. El CO en el gas de alimentación variaba entre 5, 10 y 15 % en volumen, la velocidad espacial del gas de alimentación (VHSV) variaba entre 5.000, 15.000, 25.000 y 45.000 h<sup>-1</sup> (basada en el monolito), y las temperaturas variaban entre 240, 300 y 360°C. Todos los experimentos se realizaron con catalizadores que contenían 7,4 g/litro. Los experimentos se analizaron usando el paquete informático "Design Expert" (Stat-ease Inc.) para ajustar los resultados experimentales a una ecuación polinómica. Las gráficas de contorno mostradas en las Fig. 1-4 muestran puntos de igual Δ T(50). Por ejemplo, todos los puntos de la línea marcada "2" tienen un Δ T(50)<sub>20h</sub> de 2°C. El intervalo de funcionamiento deseado estaría en el triángulo izquierdo superior para las dos primeras gráficas (Fig. 1 y 2) (por encima y a la izquierda del contorno "2") y en la parte izquierda inferior (por debajo y a la izquierda del contorno "2") en las gráficas tercera y cuarta (Fig. 3 y 4). Sin embargo, debido a que la desviación media usando esta ecuación frente al número observado es aproximadamente 3,5, números calculados tan altos como 7,0 pueden conducir a un funcionamiento estable del catalizador con una ΔT (50)<sub>20h</sub> < 3 observada resultante. La Fig. 1 es una gráfica a una concentración de CO de 15%, la Fig. 2 a una concentración de CO de 5%. La Fig. 3 es una gráfica a una temperatura de entrada de 300°C, la Fig. 4 para una temperatura de entrada de 360°C.

Tabla 1: Matriz de condiciones de funcionamiento probadas para catalizadores de WGS bimetalicos de Pt - Re

	Bajas	Medias	Altas
Temperatura [°C]	240	300	360
VHSV del monolito [h <sup>-1</sup> ]	5.000	15.000/25.000	45.000
Contenido de CO [% , gas seco]	5	10	15

La actividad o el envejecimiento de cada catalizador se midió antes y después de un espacio de envejecimiento de 20 horas, después de la reducción del catalizador a 350°C en la mezcla del reformado, a las condiciones especificadas, elevando la temperatura desde 160-200°C hasta 350°C para medir la temperatura de la conversión de CO de 50%. La diferencia de las temperaturas de 50% de conversión de CO T(50)envejecido 20h-T(50)reciente se presenta como Δ T(50)<sub>20h</sub>. Aparentemente, cuanto menor sea el valor de Δ T(50)<sub>20h</sub>, menor será el envejecimiento experimentado en los catalizadores de WGS. No se ha determinado la razón exacta para la reducción del proceso de envejecimiento del catalizador bimetalico de Pt - Re. Sin embargo, se especula que el mecanismo de envejecimiento implica la movilización de Pt sobre la superficie del catalizador por CO, lo que conduce a la sinterización de las partículas de Pt. Por lo tanto, el envejecimiento es irreversible y la actividad del catalizador no se recupera.

Los resultados experimentales y calculados del envejecimiento se listan en la Tabla 2. Se encontró que muestras de polvo que contenían 6% de Pt daban resultados de envejecimiento equivalentes con muestras de polvo con 4% de Pt cuando se medían a 1,5 veces la velocidad espacial del polvo con 4% de Pt.

La carga de Pt sobre un monolito era 7,4 g/litro. Los polvos se ensayaron a velocidades espaciales "equivalentes al monolito", es decir, el polvo se ensayó a una velocidad espacial equivalente a ensayar un monolito revestido con este polímero. En otras palabras, la velocidad espacial basada en el polvo es aproximadamente 5,4 veces superior que la velocidad espacial listada en la Tabla 2 para polvo con 4% de Pt y aproximadamente 8,1 veces superior para polvo con 6% de Pt. Por ejemplo, una velocidad espacial de 5.000 h<sup>-1</sup> basada en el monolito se traduce en una velocidad espacial de aproximadamente 27.000 ml/g•hora basada en el polvo con 4% de Pt y 40.500 ml/g•hora basada en el polvo con 6% de Pt.

La velocidad espacial se basa en el flujo de gas húmedo (que incluye vapor de agua). La concentración de CO se presenta como % en volumen en el gas seco (sin vapor de agua presente).

ES 2 467 365 T3

Tabla 2: Resultados del envejecimiento

<b>catalizador</b>	<b>VHSV* [monolito h<sup>-1</sup>]</b>	<b>Temp. [C]</b>	<b>Conc. CO [% vol seco]</b>	<b>Δ T(50) experimental</b>	<b>Δ T(50) calculado</b>	
Polvo 4% Pt	5.000	360	5	-1,5	-1,3	Desactivación mínima
Polvo 4% Pt	5.000	300	15	-1,25	2,2	
Polvo 4% Pt	15.000	360	15	-0,6	0,6	
Polvo 4% Pt	5.000	360	15	-0,2	-0,5	
Polvo 4% Pt	15.000	300	5	-0,01	2,0	
Polvo 4% Pt	45.000	360	5	0	3,8	
Polvo 4% Pt	5.000	240	5	0	4,0	
Polvo 4% Pt	15.000	300	15	0	4,1	
Polvo 4% Pt	5.000	300	5	0,65	0,5	
Polvo 4% Pt	5.000	300	15	0,8	2,2	
Monolito 6% Pt	5.000	300	10	1	1,3	
Polvo 4% Pt	5.000	300	5	1,2	0,5	
Polvo 4% Pt	25.000	300	10	2	5,1	Algo de inestabilidad
Monolito 6% Pt	25.000	300	15	3	6,4	
Monolito 6% Pt	25.000	300	5	4	3,9	
Monolito 6% Pt	25.000	300	10	5	5,1	
Monolito 6% Pt	25.000	300	10	5	5,1	
Monolito 6% Pt	45.000	300	10	5	10,5	
Polvo 4% Pt	25.000	300	10	5	5,1	
Monolito 6% Pt	25.000	360	10	6	1,2	
Polvo 4% Pt	25.000	300	10	6	5,1	Desactivación mayoritaria
Monolito 6% Pt	25.000	300	10	7	5,1	
Polvo 4% Pt	45.000	300	5	8	8,8	
Monolito 6% Pt	25.000	240	10	10	10,6	
Polvo 4% Pt	45.000	360	15	10	6,3	

(continuación)

<b>catalizador</b>	<b>VHSV* [monolito h<sup>-1</sup>]</b>	<b>Temp. [C]</b>	<b>Conc. CO [% vol seco]</b>	<b>Δ T(50) experimental</b>	<b>Δ T(50) calculado</b>	
Polvo 4% Pt	5.000	240	15	10	6,6	Desactivación mayoritaria
Polvo 4% Pt	15.000	240	5	11	6,3	
Polvo 4% Pt	15.000	240	15	12	9,3	
Polvo 4% Pt	45.000	300	15	13	12,2	
Polvo 4% Pt	45.000	240	5	14,5	15,4	
Polvo 4% Pt	45.000	240	15	18	19,7	
* VHSV se calcula basándose en un monolito que contiene 7,4 g/litro de Pt						

5 Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica puede, usando la descripción precedente, utilizar la presente invención en toda su extensión.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para generar hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua en presencia de un catalizador de desplazamiento del gas de agua basado en Pt-Re, que comprende hacer funcionar la reacción de desplazamiento del gas de agua a una temperatura de aproximadamente 150 a 450°C; un gas de alimentación que comprende hasta aproximadamente 20% en volumen de CO y vapor de agua; una velocidad espacial de gas, del gas de alimentación, a aproximadamente de 4.500 a 50.000 h<sup>-1</sup>, y

reducir el envejecimiento del catalizador controlando la temperatura, el % en volumen de CO, la velocidad espacial del gas a fin de cumplir la siguiente fórmula:

$$\Delta T(50)_{20h} = (5,51 + 4,40 \times 10^{-5} \times [VHSV \times Pt (g/l)/7,4] - 0,015 \times T + 0,049 \times \% CO)^2 - 1,65$$

- 10 en donde T es la temperatura en grados centígrados,

(% CO) es el contenido de CO del gas de procesamiento seco (sin vapor de agua) en porcentaje en volumen, VHSV es la velocidad espacial horaria del gas para un catalizador que contiene 7,4 g de Pt por litro.  $\Delta T(50)_{20h}$  es la diferencia de las temperaturas a 50% de conversión de CO, es decir, T (50) envejecido 20 horas-T (50) reciente, y

$\Delta T(50)_{20h}$  es menor de o igual a 5,0.

- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura es 200-400°C.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador basado en Pt-Re comprende al menos un metal de las tierras raras.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el gas de alimentación comprende aproximadamente 5-15% en volumen de CO.

- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador incluye un promotor.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el promotor contiene Mo.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación en peso de Pt: Re es aproximadamente 5:1 a 1:1.

- 25 8. Un procedimiento para generar hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua en presencia de un catalizador de desplazamiento del gas de agua basado en Pt-Re, que comprende hacer funcionar la reacción de desplazamiento del gas de agua a una temperatura de aproximadamente >330°C; un gas de alimentación que comprende de 5 a 15% en volumen de CO y vapor de agua; una velocidad espacial de gas VHSV, del gas de alimentación, de menos de 20.000 h<sup>-1</sup>, y

reducir el envejecimiento del catalizador controlando la temperatura, el % en volumen de CO, la velocidad espacial del gas a fin de cumplir la siguiente fórmula:

30 
$$\Delta T(50)_{20h} = (5,51 + 4,40 \times 10^{-5} \times [VHSV \times Pt (g/l)/7,4] - 0,015 \times T + 0,049 \times \% CO)^2 - 1,65$$

en donde T es la temperatura en grados centígrados,

(% CO) es el contenido de CO del gas de procesamiento seco (sin vapor de agua) en porcentaje en volumen, VHSV es la velocidad espacial horaria del gas para un catalizador que contiene 7,4 g de Pt por litro.  $\Delta T(50)_{20h}$  es la diferencia de las temperaturas a 50% de conversión de CO, es decir, T (50) envejecido 20 horas-T (50) reciente, y

- 35  $\Delta T(50)_{20h}$  es menor de o igual a 5,0.

- 40 9. Un procedimiento para generar hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua en presencia de un catalizador de desplazamiento del gas de agua basado en Pt-Re, que comprende hacer funcionar la reacción de desplazamiento del gas de agua a una temperatura de aproximadamente 280-320°C; un gas de alimentación que comprende hasta aproximadamente 10-20% en volumen de CO y vapor de agua; una velocidad espacial de gas VHSV, del gas de alimentación, de menos de aproximadamente 15.000 h<sup>-1</sup>, y

reducir el envejecimiento del catalizador controlando la temperatura, el % en volumen de CO, la velocidad espacial del gas a fin de cumplir la siguiente fórmula:

$$\Delta T(50)_{20h} = (5,51 + 4,40 \times 10^{-5} \times [\text{VHSV} \times \text{Pt (g/l)/7,4}] - 0,015 \times T + 0,049 \times \% \text{ CO})^2 - 1,65$$

en donde T es la temperatura en grados centígrados,

5 (% CO) es el contenido de CO del gas de procesamiento seco (sin vapor de agua) en porcentaje en volumen, VHSV es la velocidad espacial horaria del gas para un catalizador que contiene 7,4 g de Pt por litro.  $\Delta T(50)_{20h}$  es la diferencia de las temperaturas a 50% de conversión de CO, es decir, T (50) envejecido 20 horas-T (50) reciente, y

$\Delta T(50)_{20h}$  es menor de o igual a 5,0.

10. Un procedimiento para generar hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua en presencia de un catalizador de desplazamiento del gas de agua basado en Pt-Re, que comprende hacer funcionar la reacción de desplazamiento del gas de agua a una temperatura de aproximadamente 200-250°C; un gas de alimentación que comprende hasta aproximadamente 2-6% en volumen de CO y vapor de agua; una velocidad espacial de gas VHSV, del gas de alimentación, de menos de aproximadamente  $< 2.500 \text{ h}^{-1}$ , y

reducir el envejecimiento del catalizador controlando la temperatura, el % en volumen de CO, la velocidad espacial del gas a fin de cumplir la siguiente fórmula;

$$\Delta T(50)_{20h} = (5,51 + 4,40 \times 10^{-5} \times [\text{VHSV} \times \text{Pt (g/l)/7,4}] - 0,015 \times T + 0,049 \times \% \text{ CO})^2 - 1,65$$

15 en donde T es la temperatura en grados centígrados,

(% CO) es el contenido de CO del gas de procesamiento seco (sin vapor de agua) en porcentaje en volumen, VHSV es la velocidad espacial horaria del gas para un catalizador que contiene 7,4 g de Pt por litro.  $\Delta T(50)_{20h}$  es la diferencia de las temperaturas a 50% de conversión de CO, es decir, T (50) envejecido 20 horas-T (50) reciente, y

$\Delta T(50)_{20h}$  es menor de o igual a 5,0.

Fig. 1

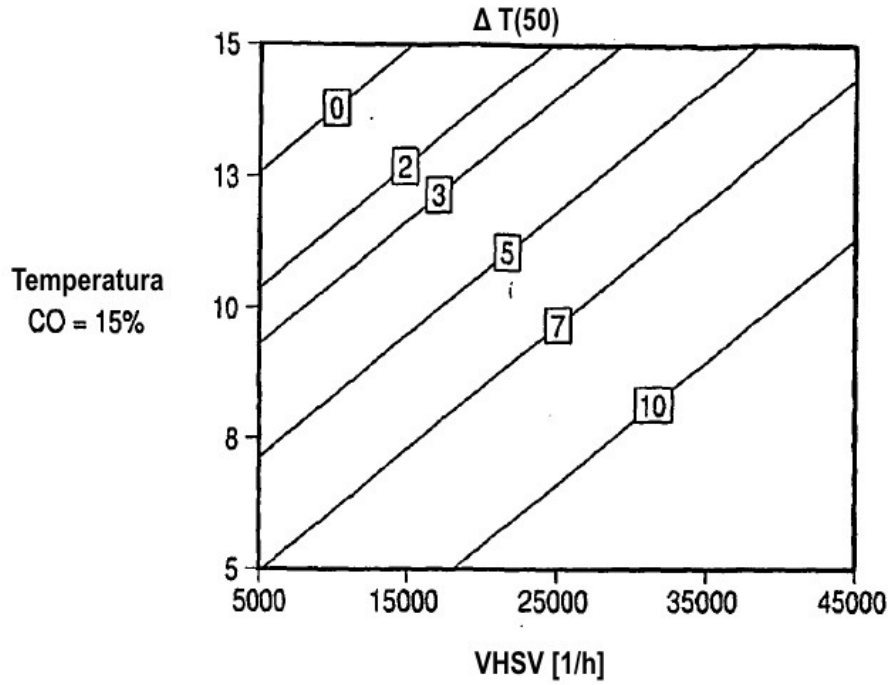


Fig. 2

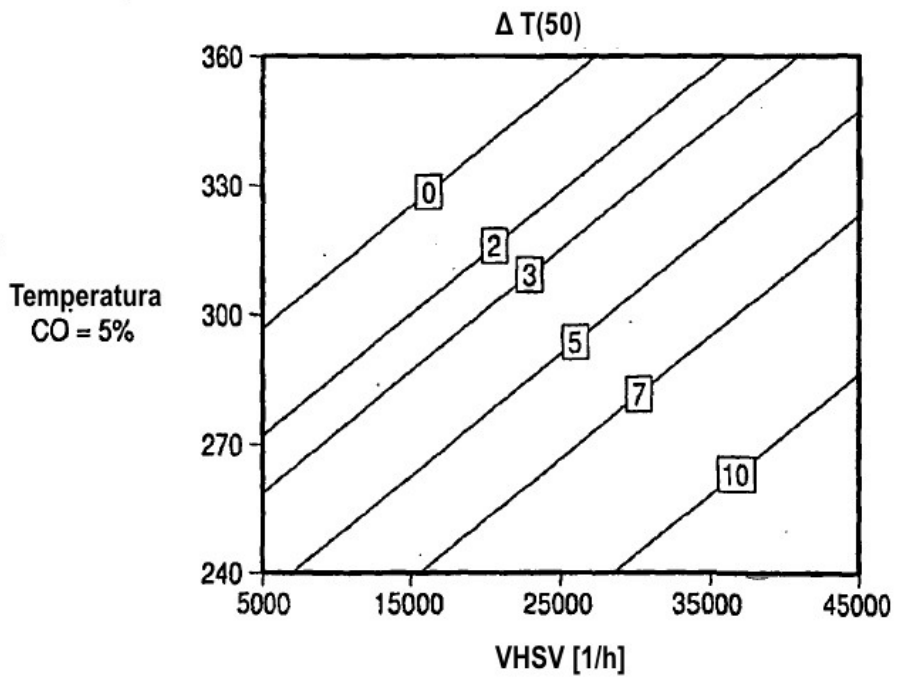


Fig. 3

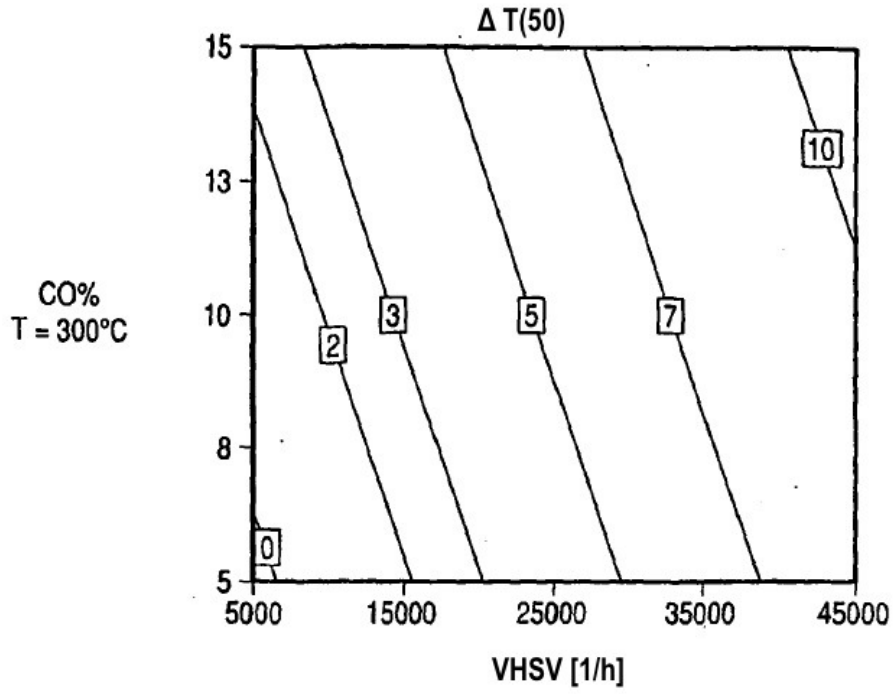


Fig. 4

