

345568

345568

**Memoria descriptiva**

**para solicitar** PATENTE DE INVENCION

**por 20 años**

**a nombre de** ENGELHARD INDUSTRIES, INC.

**entidad / ~~de nacionalidad~~** norteamericana

**con domicilio en** 113 Astor Street, Newark, Nueva Jersey,  
Estados Unidos de América

**por:** "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION SELECTIVA DE  
MONOXIDO DE CARBONO A DIOXIDO DE CARBONO EN UNA MEZ  
CLA GASEOSA".

(Clase Internacional C01c)



Esta invención se refiere a la oxidación preferencial de monóxido de carbono en mezcla con un gas que contiene hidrógeno y, más particularmente, a la oxidación preferencial de monóxido de carbono en un gas de síntesis de amoníaco, que comprende normalmente hidrógeno y nitrógeno, y puede contener trazas de metano.

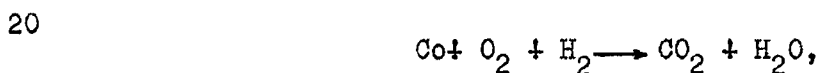
Debido a la sensibilidad del catalizador usado en las reacciones de síntesis de amoníaco, el gas del procedimiento debe ser excepcionalmente puro y libre de impurezas, tales como oxígeno, azufre, dióxido de carbono, fósforo y, particularmente, monóxido de carbono, cualquiera de los cuales actuaría como un veneno de catalizador. Los métodos usuales de extraer el 1 ó 2% final de monóxido de carbono del gas de síntesis de amoníaco, es decir, por el desplazamiento con líquido de cobre ó nitrógeno líquido, requieren una inversión substancial en el equipo y en los costes de mantenimiento y funcionamiento. Por estas razones, los métodos catalíticos se prefieren generalmente, y se usa ampliamente la metanización catalítica para la extracción de monóxido de carbono del gas de síntesis de amoníaco.

Recientemente, se han expuesto procedimientos para la oxidación selectiva de menores cantidades de monóxido de carbono en mezclas de gas de hidrógeno-nitrógeno, poniendo en contacto la mezcla gaseosa a purificar en presencia de oxígeno con un catalizador metálico del grupo del platino. Así, la solicitud americana con número de serie 229.472, presentada el 9 de Octubre de 1962, expone y reivindica un procedimiento para la oxidación selectiva de monóxido de carbono a dióxido de carbono, poniendo en con-



tacto el gas impuro con un catalizador de platino soportado en presencia de oxígeno suficiente para proporcionar una relación molar de oxígeno a monóxido de carbono en la gama de aproximadamente 1:1 a 3:1. La patente americana 3.088,919, expedida el 7 de mayo de 1963, expone y reivindica procedimientos de purificación similares, en los cuales se añaden cantidades substanciales de vapor de agua al gas impuro con objeto de controlar la temperatura del reactor.

La purificación de mezclas gaseosas que contienen hidrógeno, conteniendo pequeñas cantidades de monóxido de carbono por procedimientos de oxidación proporciona ciertas ventajas sobre la purificación por metanización. Así en la reacción de metanización, se requieren tres moles de hidrógeno para convertir cada mol de monóxido de carbono en metano. Por oxidación selectiva, aún empleando el 100% en exceso de oxígeno sobre el requerido teóricamente para la conversión de CO en CO<sub>2</sub>, la reacción se verifica de acuerdo con la ecuación:



y solo se pierde un mol de hidrógeno en la reacción de purificación por mol de impureza convertida. Además, el producto CO<sub>2</sub> se extrae fácilmente de la corriente de gas purificado, mientras que en el caso de la metanización, el producto de metano es difícil de separar y se deja generalmente en el sistema como una impureza. Es requerida una purga periódica de una corriente que contiene metano en operaciones comerciales para evitar la acumulación de metano, que produce una pérdida de gas de alimentación.



La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en mezcla con un gas que contiene hidrógeno, efectuando la oxidación preferencial de monóxido de carbono con un catalizador que comprende platino sobre un soporte modificado con una pequeña cantidad eficaz de un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en manganeso, hierro, cobalto, níquel y sus mezclas. El uso del catalizador modificado no solo mejora la selectividad de la reacción, haciendo así posible funcionar con relaciones molares de oxígeno a monóxido de carbono bajas, sino que también proporciona un punto de ignición inferior para la reacción de oxidación deseada, por ejemplo tan bajo como la temperatura ambiente. El descenso del punto de ignición es particularmente importante en la oxidación selectiva de monóxido de carbono en el gas de síntesis de amoníaco, que se reduce normalmente a la temperatura ambiente para el desplazamiento con el fin de extraer el  $\text{CO}_2$  antes de la purificación final por oxidación selectiva.

Los catalizadores modificados que son empleados en el procedimiento de la presente invención se preparan por deposición de un óxido metálico activador sobre catalizadores de platino convencionales soportados. Los soportes de catalizador apropiados incluyen alúmina, sílice, tierra de infusorios, gel de sílice, tierra de diatomeas, mezclas de óxidos refractarios y carbonatos alcalinotérricos, tales como los descritos en la patente americana 3.198.748, presentada el 3 de Agosto de 1965 y otras similares. Tales catalizadores de platino soportado deben contener desde aproximadamente 0,01 hasta el 5%, preferible-



mente de modo aproximado 0,05 hasta 2% en peso de platino basado en el peso total de catalizador.

5 El óxido metálico activador puede depositarse sobre el catalizador de platino soportado en una manera cualquiera conveniente, por ejemplo, impregnando el catalizador con una disolución acuosa de una sal soluble en agua del metal aditivo y convirtiendo entonces la sal en un óxido por hidrólisis y/ó descomposición térmica. Las disoluciones acuosas de nitratos ó acetatos de Mn, Fe, 10 Co, ó Ni, ó sus mezclas, son apropiadas, pero otras sales, por ejemplo los oxalatos, citratos, tartratos, succinatos y otras sales ó complejos con compuestos orgánicos pueden emplearse con igual eficacia. Alternativamente, el catalizador de platino soportado puede tratarse con una sal orgánica, por ejemplo sales de ácidos grasos, del metal de 15 adición disuelto de modo apropiado en un disolvente orgánico. Los catalizadores modificados, contienen desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 5% de óxido metálico activador.

20 Generalmente, el procedimiento de esta invención puede usarse para la oxidación selectiva de CO presente en una corriente que comprende gas  $H_2$  y hasta aproximadamente 3% en volumen de CO. Típicamente, el gas de entrada que es tratado de acuerdo con la presente invención, puede 25 contener, sobre una base seca, desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 3% en volumen de monóxido de carbono, desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 25% en volumen de dióxido de carbono; desde aproximadamente 0 hasta 10% en volumen, preferiblemente 0 a 2% de metano; 30 desde 50 hasta 80% en volumen de hidrógeno; y desde 15



hasta 40% en volumen de nitrógeno. Para la síntesis del amoníaco, el gas contendrá normalmente hidrógeno y nitrógeno en la relación de volumen estequiométrica requerida para la producción de  $\text{NH}_3$ .

5                    La reacción primaria requerida en la oxidación selectiva del monóxido de carbono es  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$  y se verá entonces que la cantidad estequiométrica de oxígeno requerido para reaccionar con el monóxido de carbono es 0,5 moles por mol de monóxido de carbono. Generalmente, para una extracción substancialmente completa de impurezas de monóxido de carbono, se añade un exceso de oxígeno, en la forma de oxígeno puro ó gas que lleve oxígeno, preferiblemente aire, algas a purificar, y se emplea deseablemente oxígeno en una cantidad entre aproximadamente 0,5 hasta 3 moles, preferiblemente de 1 a 2 moles por mol de monóxido de carbono. El catalizador de la presente invención es particularmente eficaz en el descenso del exceso de oxígeno requerido para la oxidación selectiva, haciendo así posible obtener una alta selectividad a relaciones molares bajas dentro de la gama indicada.

10

15

20

La oxidación selectiva de monóxido de carbono se efectua a una temperatura desde una temperatura de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  hasta  $300^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ , y a presiones desde la atmosférica hasta  $70 \text{ Kg/cm}^2$ , ó aún mayores, preferiblemente entre 7 y  $52,5 \text{ Kg/cm}^2$ . Como se menciona anteriormente, los catalizadores de la presente invención son particularmente eficaces en la iniciación de la reacción a bajas temperaturas, por ejemplo, a temperatura ambiente. Como resultado de la naturaleza exotérmica de la reacción, el lecho de cataliza-

25

30

**345568**



5           dor que se emplea para la reacción aumentará por si mismo  
de temperatura, y debe mantenerse dentro de la gama ante-  
rior para el mejor funcionamiento y vida del catalizador.  
Las presiones elevadas son más económicas ya que puede  
usarse un equipo menos caro y más pequeño para el mismo  
paso, y tiene la ventaja adicional de que la alimentación  
al reactor de purificación de CO se entrega a menudo a una  
presión positiva, por ejemplo por encima de los 7Kg/cm<sup>2</sup>,  
desde el reactor de desplazamiento de Co y desde el lava-  
dor de agua.

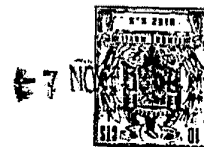
10           El caudal o velocidad espacial de los gases que  
se pasan sobre el catalizador debe estar en la gama de  
aproximadamente 100 hasta 25000 litros de gas por hora  
por litro de catalizador, preferiblemente 4000 hasta  
15           25.000 litros por hora por litro de catalizador.

La invención se ilustrará adicionalmente con re-  
ferencia a los ejemplos específicos siguientes. En los  
ejemplos, todas las composiciones gaseosas se dan en volu-  
men por ciento

20

EJEMPLO 1

Se prepararon catalizadores de platino soportados, modifi-  
cados, por impregnación de un catalizador comercial que  
comprendía 0,5% de platino soportado sobre gránulos de  
25           Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activada, de 3,175 mm, que contenía aproximadamente  
0,5% de Na<sub>2</sub>O con disoluciones acuosas de sales de un me-  
tal de adición como se indica en la tabla 1. Cuando se  
empapó profundamente con la disolución de impregnación, el  
30           catalizador impregnado se enjuagó con agua desionizada y



se calentó en el aire de 2 a 3 horas a la temperatura especificada en la tabla 1.

TABLA 1

5

Catalizador	Disolución de impregnación	Tratamiento térmico	% de óxido metálico
A	0,01% Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	120°C	0,005
B	0,1% Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150°C	0,066
C	10% Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300°C	0,94
10 D*	10% Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 0,1% Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300°C; 150°C	0,94; 0,038
E	10% Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	370°C	1,08

15

\* Se preparó el catalizador D impregnando primero con 10% de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn, tratando térmicamente en aire a 300°C, sumergiendo luego en una disolución de 0,1% de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe y calentando en aire a 150°C.

EJEMPLO 2

20

Se sumergió un catalizador, que consistía en 0,5% en peso de platino, soportado en un producto extruído de 1,5 mm de una mezcla calcinada de 20 por ciento en peso de carbonato cálcico y 80 por ciento en peso de arcilla blanqueada en una disolución acuosa, que contenía 0,1% en peso de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Fe. Se enjuagó el catalizador impregnado con agua desionizada y se trató térmicamente a 300°C en el aire durante 1 hora. Este catalizador contenía 0,17% en peso de hierro y se designó catalizador F.

30

**345568**



### EJEMPLO 3

Se introdujo una mezcla gaseosa que contenía 0,1% de  $\text{CO}_2$ , 0,5% de  $\text{CO}$ , 0,75% de  $\text{O}_2$  y el resto de gas de síntesis de amoníaco, que consistía en 75% de  $\text{H}_2$  y 25% de  $\text{N}_2$  en un reactor tubular que contenía 50 mililitros de catalizador a un caudal de 500 litros por hora. La presión del reactor era  $35 \text{ Kg/cm}^2$ . La temperatura del gas de entrada y la temperatura en el lecho de catalizador se anotaron. Se analizó el gas efluente en su contenido en  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ . El contenido de  $\text{CO}$  de la corriente de gas efluente se muestra en la tabla 2. No se produjo metanización, indicada por el contenido de  $\text{CH}_4$ , por debajo de  $200^\circ\text{C}$  y en todos los casos el contenido en  $\text{O}_2$  del efluente era menos de 10 ppm.

TABLA II

Operación	Catalizador	Oxido activador	Temperatura de entrada $^\circ\text{C}$	Temperatura de salida $^\circ\text{C}$	Salida de $\text{CO}$ ppm
1	0,5% Pt sobre gránulos de 3,2mm de $\text{Al}_2\text{O}_3$	Ninguno	$33^\circ\text{C}$	$33^\circ\text{C}$	pequeña ó sin actividad
2	"	ninguno	$56^\circ\text{C}$	-	25 a 50
3	A	Fe	$39^\circ\text{C}^*$	$114^\circ\text{C}$	10
4	B	Ni	$25^\circ\text{C}$	$141^\circ\text{C}$	20

\* Ignición a temperatura ambiente. Temperatura aumentada en la entrada debido al calentamiento en el lecho des-



pués de que se inició la reacción.

Los resultados de la tabla II muestran que los catalizadores de hierro y de platino modificado con níquel son superiores para la extracción de CO y que la ignición puede realizarse a temperatura ambiente.

5

EJEMPLO 4

Se realizaron operaciones comparativas, similares a las pruebas descritas en el ejemplo 3, excepto que el gas de alimentación contenía 0,5% de O<sub>2</sub> y 0,5% de CO, ó una relación molar de O<sub>2</sub>/CO de 1:1. Los resultados se muestran en la tabla III.

10

15

TABLA III

	Opera ción	Catali zador	Oxido <sup>°C</sup> tivador	Temperatu- ra de en- trada en <sup>°C</sup>	Temperatu- ra de sali da <sup>°C</sup>	Salida de CO ppm
20	5	0,5%Pt so bre gránu los de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 3,2 mm	ninguno	25°C	25°C	Sin activi dad
	6	"	ninguno	65-70°C	65-70°C	200
	7	A	Fe	26°	108°	25
25	8	C	Mn	30°*	95°	25
	9	D	Mn + Fe	25°	95°	25
	10	E	Co	25°	89°	25
	11	F	Fe	52°*	80°	12

\* La ignición a la temperatura ambiente. La temperatu-  
ra aumentó en la entrada debido al calor en el lecho des-

30



pués de la iniciación de la reacción.

Los resultados en la tabla III muestran que los catalizadores de platino modificados eran superiores a los catalizadores de platino convencionales para la extrac-  
5 ción de CO por oxidación selectiva. Una comparación de las tablas II y III muestra que la mejora de catalizador es particularmente significativa en relaciones  $O_2/CO$  bajas.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
10 guientes:

1.- Un procedimiento para la oxidación selectiva de monóxido de carbono a dióxido de carbono en una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y desde aproximada-  
15 mente 0,001% hasta aproximadamente 3% en volumen de monóxido de carbono, que comprende añadir un gas que lleva su-  
ficiente oxígeno a la mezcla gaseosa para proporcionar una relación molar de oxígeno a monóxido de carbono en la gama de aproximadamente 3:1 a 0,5:1, y hacer pasar la mezcla  
20 gaseosa resultante sobre un catalizador que consiste esencialmente en desde 0,01 hasta 5% en peso de platino y desde 0,001 hasta aproximadamente 5% en peso de un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste en manganeso, hierro, cobalto, níquel y sus mezclas sobre un soporte  
25 a una temperatura entre aproximadamente 0°C y 300°C y una presión desde la atmosférica hasta 70Kg/cm<sup>2</sup> por lo



cual se convierte substancialmente de modo completo el monóxido de carbono del gas en dióxido de carbono.

5                   2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa comprende desde aproximadamente 50% hasta 80% en volumen de hidrógeno, desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 3% en volumen de monóxido de carbono y desde 15% hasta 40% en volumen de nitrógeno.

10                   3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa es un gas de síntesis de amoniaco.

15                   4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa se hace pasar sobre el catalizador a una velocidad espacial en la gama de aproximadamente 100 a 25.000 m<sup>3</sup> de gas por hora por m<sup>3</sup> de catalizador.

20                   5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa se hace pasar sobre un catalizador que consiste en platino y óxido de hierro sobre alúmina.

25                   6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa se hace pasar sobre un catalizador que consiste en platino y óxido de manganeso sobre alúmina.

30                   7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa se hace pasar sobre un catalizador que consiste en platino y óxido de cobalto sobre alúmina.

**345568**

30



8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa se hace pasar sobre un catalizador que consiste en platino y óxido de níquel sobre alúmina.

5                    9.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la mezcla gaseosa se hace pasar sobre un catalizador que consiste en platino y óxido de hierro sobre un soporte compuesto de una mezcla calcinada de carbonato cálcico y arcilla.

10                   10.- Un procedimiento para la oxidación selectiva de monóxido de carbono a dióxido de carbono en una mezcla gaseosa:

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15                    La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 NOV. 1967

P.A.

*[Handwritten signature]*

345568