

385355

P.- 46.280

U.S. 875.244

385355



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>CO1</u>
SUBCLASE <u>3</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

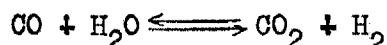
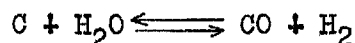
por: PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR MEZCLAS GASEOSAS QUE CONTIENEN MONOXIDO DE CARBONO Y VAPOR DE AGUA EN HIDROGENO Y DIOXIDO DE CARBONO (Clase Internacional CO1b)

385355



La presente invención se refiere a un procedimiento para producir hidrógeno, haciendo reaccionar monóxido de carbono con vapor de agua en presencia de un catalizador, a temperaturas elevadas.

5 El hidrógeno se prepara generalmente por un procedimiento en dos etapas, según las ecuaciones siguientes:



10 En la primera etapa se hace reaccionar vapor de agua con un hidrocarburo ligero, a aproximadamente de 649 a 871°C, o con un hidrocarburo pesado, carbón o coque, a temperaturas de hasta aproximadamente 1371°C, con o sin inyección de oxígeno o aire. La mezcla de gas de síntesis resultante, que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, es hecha reaccionar en la segunda etapa con más vapor de 15 agua, a temperaturas menores, en presencia de un catalizador adecuado. La segunda etapa, conocida como reacción de desplazamiento de gas de agua, está limitada por consideraciones de equilibrio, y no se consigue la conversión total de CO a CO₂. Además, la concentración de CO en el producto, en el equilibrio, depende mucho de la temperatura, desplazando las temperaturas menores a la reacción hacia la derecha, con mayor producción de hidrógeno. En consecuencia, las conversiones pueden ser aumentadas eliminando 20 el dióxido de carbono y volviendo a poner en contacto el CO y vapor de agua con el catalizador, en la misma etapa o en etapas subsiguientes, o reduciendo la temperatura.

25 El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio:

30



385355

$$K = \frac{(CO_2) (H_2)}{(CO) (H_2O)}$$

se muestra en la tabla siguiente.

5

TABLA I

Concentración de CO en el equilibrio
(base seca) Alimentación [≠]

C	K	A	B
482	5,61	7,5	2,9
427	9,03	5,3	1,9
371	15,89	3,4	1,1
315	31,44	1,9	0,6
260	72,75	0,9	0,2
204	206,80	0,3	0,1

15

≠A- 50% de mezcla de H₂/CO 1/1 + 50% de H₂O (vapor)

≠ B- 30% de mezcla de H₂/CO 1/1 + 70% de H₂O (vapor)

Así, es evidente que quedará sin convertir menos CO y se evitarán métodos costosos de operación si se trabaja a temperaturas lo más bajas posible, por ejemplo de 149 a 371°C, preferiblemente de 204 a 315°C. Tales temperaturas bajas pueden ser empleadas por uso de un catalizador consistente en cobre depositado sobre óxido de cinc. Sin embargo, desgraciadamente, este catalizador no tolera ni siquiera trazas de azufre en la alimentación. Dado que las alimentaciones de carbón y coque e hidrocarburo pesado adecuadas para conversión a hidrógeno contienen apreciables cantidades de azufre, por ejemplo hasta de 5 a 10% en peso, que es convertido en sulfuro de hidrógeno e incluso en algunas pequeñas cantidades de disulfuro de carbono y sulfuro de carbonilo, estas alimentaciones quedan excluidas del uso

30



con catalizador de Cu-ZnO, y están limitadas a temperaturas de desplazamiento de aproximadamente 343 a 510°C, usando catalizadores resistentes al azufre, tales como Fe₂O₃ acelerado con Cr₂O₃. También es conocido el uso de K₂CO₃ depositado sobre un carbono activo, como catalizador de baja temperatura (véase Erdol und Kohle, vol. 6, pág. 195 (1953), y vol. 9, pág. 19 (1956).

Se ha hallado ahora que una mezcla de gas de síntesis que contiene monóxido de carbono y vapor de agua, y que está contaminada con cantidades relativamente grandes de azufre, puede ser convertida eficazmente en mezcla gaseosa rica en hidrógeno, en un procedimiento en etapas múltiples que comprende enfriar la mezcla de gas de síntesis hasta de aproximadamente 149°C a aproximadamente 371°C, poner la mezcla gaseosa en contacto con un catalizador en al menos una etapa adicional, y retirar de la última etapa un gas rico en hidrógeno. El catalizador de cada etapa es (1) un compuesto de metal alcalino derivado de un ácido que tiene una constante de ionización menor que aproximadamente 1×10^{-3} , y (2) un componente de hidrogenación-deshidrogenación consistente en al menos un elemento del grupo V-B, VI-B u VIII de la tabla periódica de los elementos. En una realización preferida, este procedimiento es efectuado en dos etapas.

La invención será descrita ahora con referencia al dibujo adjunto, en el que la figura única es un diagrama del procedimiento de fabricación de la realización preferida del procedimiento.

Haciendo referencia al dibujo, una corriente 10 de gas de síntesis caliente es llevada a través de una cal-

385355



dera 11 de recuperación de calor, en intercambio indirecto de calor con agua, que es convertida en vapor de agua, y luego es enfriado más, con agua, en el recipiente 12 de enfriamiento rápido, hasta una temperatura comprendida entre aproximadamente 149°C y aproximadamente 371°C, preferiblemente aproximadamente 232°C, con lo que se genera vapor de agua adicional. Se añade agua al recipiente 12 de enfriamiento rápido por la entrada 12a. La mezcla de gas de síntesis, que contiene monóxido de carbono y vapor de agua, es llevada luego desde el recipiente 12 de enfriamiento rápido, por la tubería 13, al convertidor 14 de desplazamiento de primera etapa. El catalizador del convertidor 14 de desplazamiento es un catalizador que comprende un compuesto de metal alcalino y un componente de hidrogenación-dehidrogenación, como se describirá más adelante en detalle. La reacción de desplazamiento del gas de agua es muy exotérmica, de manera que tiene lugar un sustancial aumento de temperatura en el convertidor 14 de desplazamiento de primera etapa. Típicamente, esta temperatura puede ascender desde aproximadamente 232°C hasta aproximadamente 449°C. El efluente del convertidor 14 de desplazamiento de primera etapa es llevado por la tubería 15 y caldera 16 de recuperación de calor, donde es enfriado de nuevo por intercambio de calor indirecto con agua que es convertida en vapor, y desde allí es llevado por la tubería 17 al convertidor 18 de desplazamiento de segunda etapa. El catalizador del convertidor 18 de segunda etapa es similar al del convertidor 14 de primera etapa. El aumento de temperatura en el convertidor de desplazamiento de segunda etapa es relativamente pequeño, por ejemplo del orden de aproximada-

385355



mente -6 a 93°C. El aumento de temperatura en la segunda etapa es de aproximadamente 232°C a aproximadamente 82,2°C. Este efluente de la segunda etapa pasa por la tubería 19 y caldera 20 de recuperación de calor a la tubería 21 de salida. El producto de la tubería 21 de salida es un gas de síntesis desplazado, que es rico en hidrógeno y pobre en monóxido de carbono. El vapor de agua, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno del producto gaseoso pueden ser eliminados por métodos usuales.

El vapor de agua de las calderas 11, 16 y 20 de recuperación de calor es retirado por un par de tuberías 22 y 23, que se unen formando una sola tubería 24 de salida de vapor de agua.

Una ventaja significativa del procedimiento de la presente invención son las bajas necesidades de vapor de agua. Por ejemplo, el gas de síntesis que entra por la tubería 13 contendrá generalmente de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 moles, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 moles de vapor de agua por 100 moles de alimentación seca. Un contenido típico de vapor de agua es aproximadamente 100 moles por 100 moles de alimentación seca. Esto contrasta con los métodos usuales, en los que el contenido de vapor de agua es frecuentemente mayor que 200 moles por 100 moles de alimentación seca.

Otra ventaja de la presente invención es que se pueden llevarse a cabo operaciones a bajas temperaturas sin envenenamiento por azufre. La operación a baja temperatura es muy deseable debido al equilibrio favorable. Sin embargo, tales operaciones eran imposibles en presencia de azufre, antes del desarrollo del catalizador aquí descrito.

385355



La presente invención hace posible conseguir una conversión sustancialmente total del monóxido de carbono en dióxido de carbono, sin eliminación intermedia de CO_2 , a bajas temperaturas, logro que hasta ahora ha sido imposible en presencia de azufre. Estos resultados se obtienen según la presente invención llevando a cabo la reacción en presencia de un catalizador que comprende (1) un compuesto de metal alcalino derivado de un ácido que tenga una constante de ionización menor que 10^{-3} , y (2) de 0,001 a 10 partes en peso de un componente de hidrogenación-deshidrogenación consistente en al menos un elemento elegido del grupo que consta de los elementos de los grupos V-B, VI-B y VIII de la tabla periódica de los elementos, por peso de metal alcalino, sin referencia a cualquier soporte que pueda ser usado. El uso de un componente de hidrogenación-deshidrogenación junto con la sal de metal alcalino permite que la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono sea más completa, incluso en presencia de azufre, y así proporciona grandes ahorros económicos, dado que se evita la costosa etapa intermedia de eliminar el dióxido de carbono. Aunque no se pretende que haya limitación por cualquier teoría relativa al mecanismo de la reacción, se cree que el componente de metal alcalino, en presencia de vapor de agua, existe como fase líquida en contacto con la superficie del componente de hidrogenación-deshidrogenación. Se cree que la fase de metal alcalino acuoso convierte en monóxido de carbono en formato, y que la superficie de catalizador de hidrogenación-deshidrogenación convierte al formiato en CO_2 y H_2 . Así, la interacción entre los dos tipos de materiales catalíticos provoca un



gran efecto sinérgico sobre la actividad catalítica.

Entre los componentes de metal alcalino adecuados se incluyen el carbonato, bicarbonato, bifosfato, sulfuro, hidrogenosulfuro, silicato, bisulfito, aluminato, hidróxi-
5 do, acetato, wolframato, etc. de sodio, potasio, litio, rubidio y cesio. Además, son igualmente adecuadas las sales de metal alcalino de ácidos orgánicos, tal como el acetato. Realmente, se puede usar la sal alcalina de cualquier ácido que tenga una constante de ionización menor que 1×10^{-3} . Las sales de potasio y cesio son las más preferidas.

El componente de hidrogenación-deshidrogenación del catalizador comprende uno o más de los elementos de los grupos V-B, VI-B y VIII de la tabla periódica diseñada por Henry D. Hubbard y revisada en 1956 por William F. Meggets,
15 del National Bureau of Standards). Se pueden usar vanadio, cromo molibdeno, wolframio, hierro, níquel o cobalto solos, pero las mezclas de hierro, níquel o cobalto con el vanadio, cromo, molibdeno o wolframio son particularmente adecuadas.

Si los metales de los grupos V-B, VI-B y VIII son usados con alimentaciones que contengan azufre, pueden ser usados en forma de óxido, u otro compuesto que sea sulfurado fácilmente. Luego se sulfuran in situ estos compuestos, haciendo pasar sobre ellos la alimentación que contiene azu-
20 fre. El carbonato o acetato de cesio o potasio, combinado con cobalto-molibdeno, es un catalizador particularmente eficaz. El sulfuro de hierro, cobalto y níquel (metal del grupo VIII), o el sulfuro de vanadio (grupo V-B), o el sulfuro de cromo, molibdeno y wolframio (grupo VI-B) pueden ser usados individualmente, junto con el metal alcali-
25 no, si se desea. En lo sucesivo se aludirá a estos catali-
30

385355



zadores como el metal, sin referencia a como está combinado, ya que la composición real antes de la reacción de desplazamiento es, por ejemplo, óxido de cobalto-óxido de molibdeno-óxido de aluminio y similares. Bajo las condiciones de reacción, el catalizador existe usualmente en estado par

5 cialmente reducido y sulfurado, lo que es difícil de definir estequiométricamente, y, por tanto, una descripción usando los elementos metálicos activos es tan exacta como cualquier otra.

10 Los componentes metálicos catalíticamente activos pueden ser usados con o sin un soporte, y en el primer caso la naturaleza del soporte no es crítica. Entre los soportes adecuados se incluye la alúmina, que tiene un margen extremadamente amplio de áreas superficiales, tales como

15 la gamma- y la alfa-alúmina. Se prefiere la alfa-alúmina a causa de su alta estabilidad térmica. Entre otros materiales de soporte adecuados se incluyen la sílice, sílice-alúmina, por ejemplo catalizadores de craqueo de cogel de sílice-alúmina; zeolitas tales como faujasita, erionita y

20 similares; carbono activo, carbón orgánico de coco, carbono Columbia L, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio, carburo de silicio, y similares. Se dispone en el comercio de los soportes de catalizador gamma-alúmina y alfa-alúmina. Tales soportes pueden ser preparados

25 por una diversidad de métodos. Por ejemplo, pueden ser preparados hidrolizando un alcoholato de aluminio. También pueden ser preparados precipitando alúmina hidratada de una solución acuosa de una sal de aluminio, preferiblemente $AlCl_3$. Un tercer método de preparación comprende disolver

30 aluminio metal en agua débilmente acidificada, preferible

385355



5 mente acidificada con un ácido orgánico, tal como ácido acé-
tico, en presencia de mercurio o un compuesto del mismo, y
gelificar después el sol de alúmina así formado. La alúmina
hidratada preparada por cualquiera de los métodos anterio-
res es subsiguientemente secada y calcinada a temperaturas
de 315 a 649°C, preferiblemente de 482 a 538°C.

10 Los componentes catalíticos pueden ser incorpora-
dos en el soporte de cualquier manera usual. Preferiblemen-
te, los componentes de hidrogenación-deshidrogenación son
puestos primero en el soporte, y esta combinación es calci-
nada luego, por ejemplo a de 538 a 649°C, para convertir
los metales en las formas de óxido estable. Luego se impreg-
na sobre el soporte el metal alcalino, por ejemplo carbona-
to de cesio o potasio, y el catalizador es simplemente se-
15 cado. En general, el material soporte es impregnado con una
solución que contiene el compuesto deseado. El catalizador
acabado es sulfurado luego de manera conocida, por ejemplo
pasando sobre el catalizador una mezcla de hidrógeno y sul-
furo de hidrógeno, disulfuro de carbono butilmercaptano y
20 similares Sin embargo, puede ser sulfurado in situ, como
se ha descrito antes.

Alternativamente, los diversos componentes pueden
ser mezclados por medios mecánicos, tales como molienda en
seco. Se pueden obtener buenos catalizadores por molienda
25 fina de un catalizador de cobalto-molibdeno soportado en
alúmina, y mezclando el polvo obtenido con un compuesto de
metal alcalino en polvo, tal como carbonato de cesio. La
mezcla resultante, tras adición de un lubricante tal como
ácido esteárico o grafito, es comprimida en forma de grá-
30 nulos que pueden ser calcinados y sulfurados.

385355



El componente de hidrogenación-deshidrogenación es usado en cantidades que varían entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10 partes en peso, basado en el compuesto de metal alcalino, y preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0 partes en peso, y más preferiblemente de 0,1 a 3,0 partes en peso, excluyendo cualquier soporte que pudiera ser usado para soportar cualquiera de o ambos componentes. Todos los ingredientes del componente de hidrogenación-deshidrogenación son calculados tomando como base su óxido.

Cuando se usa un soporte puede constituir cualquier cantidad deseada de la composición catalítica total, por ejemplo de 0 hasta aproximadamente 99,5% del peso combinado de compuesto de metal alcalino, componente de hidrogenación-deshidrogenación y soporte. La relación entre componente de hidrogenación-deshidrogenación y compuesto de metal alcalino sigue siendo la misma, es decir de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 partes en peso de componente de hidrogenación-deshidrogenación por parte en peso de compuesto de metal alcalino, se use o no un soporte.

Los catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación que han resultado ser particularmente eficaces contienen óxido de cobalto y óxido de molibdeno sobre gamma-alúmina, antes de sulfurar. Los intervalos particularmente adecuados de componentes catalíticos son de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de óxido de cobalto, y de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso de óxido de molibdeno, basado en los pesos combinados de óxido de cobalto, óxido de molibdeno y soporte. Los más adecuados son los componentes de hidrogenación-deshidrogenación pre

385355



5 sentes en cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente
5% en peso de óxido de cobalto, y de 5 a aproximadamente
15% en peso de óxido de molibdeno. Este componente catalíti-
co que comprende CoO , MoO_3 y soporte puede ser impregnado
luego con el compuesto de metal alcalino, y sulfurado para
preparar el catalizador final. Alternativamente, el com-
puesto de metal alcalino puede ser soportado por sí mismo,
independientemente del componente de hidrogenación-deshi
drogenación, ambos de los cuales pueden ser mezclados en-
10 tre sí y luego sulfurados, para hacer la composición cata-
lítica.

El procedimiento se efectúa preferiblemente de
forma continua. La velocidad espacial horaria de gas puede
variar entre límites amplios. Para la mayoría de las apli-
15 caciones son particularmente adecuadas unas velocidades
espaciales horarias de gas comprendidas entre 300 y 30.000
volúmenes de alimentación por volumen de catalizador so-
portado por hora ($v/v/\text{hora}$), medidas tomando como base el
gas seco bajo condiciones normales. El procedimiento puede
20 ser efectuado a mayores velocidades espaciales horarias
de gas, si se desea.

Haciendo referencia ahora más específicamente al
procedimiento de desplazamiento, salvo por la baja tempera-
tura con su favorable efecto sobre el equilibrio de la reac-
25 ción, resultante de la práctica de la invención, las reac-
ciones de desplazamiento de gas de agua son bien conocidas.
Una mezcla de alimentación gaseosa que contiene monóxido
de carbono y vapor de agua, en cantidad de aproximadamente
0,5 a 10 volúmenes por volumen de monóxido decarbono, es
30 introducida en un convertidor de desplazamiento y pasada

385355



sobre el catalizador de metal alcalino y de hidrogenación-
deshidrogenación, a una temperatura de entrada de 149 a
371°C. La presión está preferiblemente comprendida entre
14 y 165 kg/cm² manom., aunque puede variar entre la atmós-
5 férica y 210 kg/cm² o más. Sin embargo, las condiciones
exactas de presión y temperatura han de ser mantenidas por
encima del punto de rocío del vapor de agua en la mezcla.
El procedimiento es particularmente eficaz cuando la ali-
mentación contiene azufre. De hecho, la presencia de azu-
10 fre en la alimentación produce realmente conversiones mayo-
res, en muchos casos. Si es necesario, el catalizador pue-
de ser regenerado por oxidación y resulfuración.

En el ejemplo siguiente se dan resultados típicos
de operaciones según el procedimiento de la invención. Se-
15 rá evidente que el ejemplo es simplemente ilustrativo de
la invención, y que no se impone a la misma limitación in-
debidamente. En todas las realizaciones específicas aquí presen-
tadas, los análisis del componente de hidrogenación-deshi-
drogenación se calculan sobre la base de los metales expre-
20 sados como óxidos, y el componente metal alcalino expresado
como carbonato.

EJEMPLO

Se puede usar como alimentación una mezcla gaseo-
sa que contiene aproximadamente 44% de hidrógeno, aproxi-
25 madamente 49% de monóxido de carbono y aproximadamente 1%
de H₂S, en base seca. Esta mezcla gaseosa puede ser pasa-
da en secuencia por una caldera 11 de recuperación de ca-
lor, recipiente 12 de enfriamiento rápido, convertidor 14
de desplazamiento de primera etapa, caldera 16 de recupe-
30 ración de calor, convertidor 18 de desplazamiento de segun

385355



da etapa, y caldera 20 de recuperación de calor, y ser retirada por la tubería 21, como se muestra en el dibujo adjunto.

Un catalizador preferido en el convertidor 14 y 18 de desplazamiento consiste en 13,8% en peso de K_2CO_3 , 3,0% en peso de CoO , 10,8% en peso de MoO_3 y 72,4% en peso de gamma-alúmina como soporte, que tiene un área superficial de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Una composición catalítica alternativa consiste en 10,0% en peso de K_2CO_3 , 1,4% en peso de CoO , 62% en peso de MoO_3 y 82,4% en peso de alfa-alúmina que tiene un área superficial de aproximadamente $5 \text{ m}^2/\text{g}$. El carbonato potásico puede ser sustituido mol a mol por carbonato de cesio, con resultados generalmente mejores, pero el catalizador de cesio es más caro.

En la siguiente Tabla II se muestran temperaturas y composiciones de gas ilustrativas, estando basadas estas últimas en 100 moles de alimentación seca.

TABLA II

	Situación #			
	13	15	17	19
H_2	44,2	81,6	81,6	90,2
CO	48,7	11,3	11,3	2,7
CO_2	5,2	42,6	42,6	51,2
$N_2 + CH_4 + H_2S$	1,9	1,9	1,9	1,9
H_2O	98,4	61,0	61,0	52,4
Total	198,4	198,4	198,4	198,4
Temp., °C	232	449	232	282

Se refiere a los números de referencia del dibujo.

El catalizador, tanto en el convertidor 14 de desplazamiento de primera etapa como en el convertidor 18 de

385355

11 DIC



desplazamiento de segunda etapa, puede consistir en cobal-
to-molibdeno dispersado en gamma-alúmina que tiene un
área superficial de aproximadamente 200 a 400 m²/g y un
volumen de poros de 0,60 a 0,70 cc/g, correspondiendo el
5 contenido de cobalto a 3,5% en peso de óxido de cobalto,
y correspondiendo el contenido de molibdeno a 13% en peso
de trióxido de molibdeno, impregnado con de 44 a 48% en
peso de acetato de cesio en solución acuosa ($1,7 \times 10^{-3}$
moles por cc de volumen de catalizador), secado a aproxi-
10 madamente 150°C y sulfurado in situ haciendo pasar la ali-
mentación sobre el catalizador durante aproximadamente 1
hora, a una temperatura de 329°C.

Aunque la memoria descriptiva y ejemplos ante-
riores ilustran realizaciones específicas de la presente
15 invención, se entenderá que estas ilustraciones son a tí-
tulo de ejemplo, y no a título de limitación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Estados Unidos de América el 10 de noviembre de 1969,
nº 875.244 se acoge a los beneficios del artº 51 del vi-
20 gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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



1.- Procedimiento para convertir mezclas gaseosas que continen monóxido de carbono y vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono, que comprende enfriar un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono y vapor de agua hasta aproximadamente de 149 a 371°C, poner en contacto dicho gas de síntesis con un catalizador en una primera etapa, enfriar hasta de 149 a 371°C el efluente de la primera etapa, poner en contacto dicho efluente con un catalizador en al menos una etapa adicional, y retirar de la etapa final un gas efluente rico en hidrógeno, comprendiendo el catalizador de cada etapa: (a) al menos un compuesto de metal alcalino, estando derivado dicho compuesto de un ácido que tenga una constante de ionización menor que 1×10^{-3} ; y (b) un componente de hidrogenación-deshidrogenación, consistente en al menos un elemento elegido del grupo que consta de los elementos de los grupos V-B, VI-B y VIII de la tabla periódica de los elementos, siendo la proporción entre componente metálico del grupo V-B, VI-B y VIII y el compuesto de metal alcalino de 0,001 a 10 partes en peso del compuesto de metal alcalino.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho gas de síntesis es puesto en contacto con dicho catalizador en dos etapas, y de la segunda etapa se retira un gas efluente rico en hidrógeno.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, donde el gas de síntesis contiene azufre en forma de sulfuro de hidrógeno.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto de metal alcalino y los componentes de hidrogenación-deshidrogenación son sulfurados.

385355 11 DIC 1970



5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el metal alcalino es cesio.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el metal alcalino es potasio.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente de hidrogenación-des hidrogenación es cobalto-molibdeno.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicho catalizador está soportado en un soporte de alfa-alúmina.

10 9.- "PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR MEZCLAS GASEOSAS QUE CONTIENEN MONOXIDOS DE CARBONO Y VAPOR DE AGUA EN HIDROGENO Y DIOXIDO DE CARBONO".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

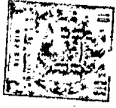
Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 11 DIC 1970

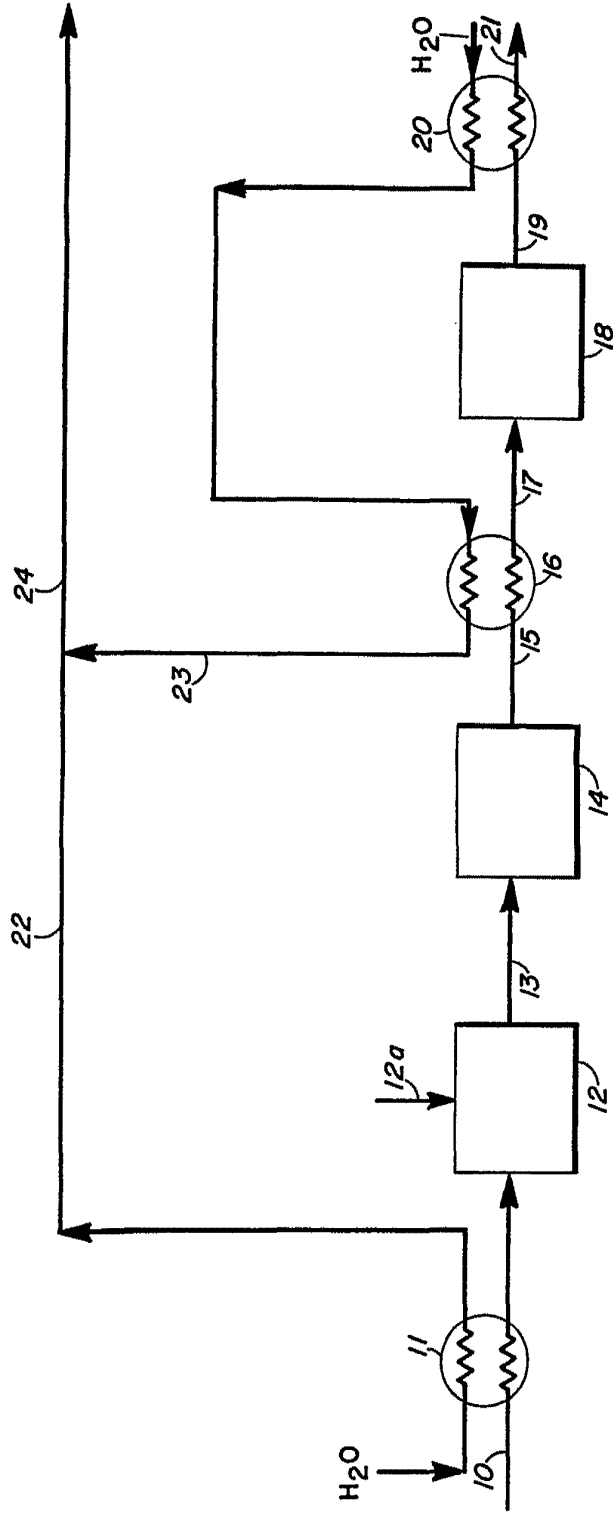
p.a.

TRR/.-

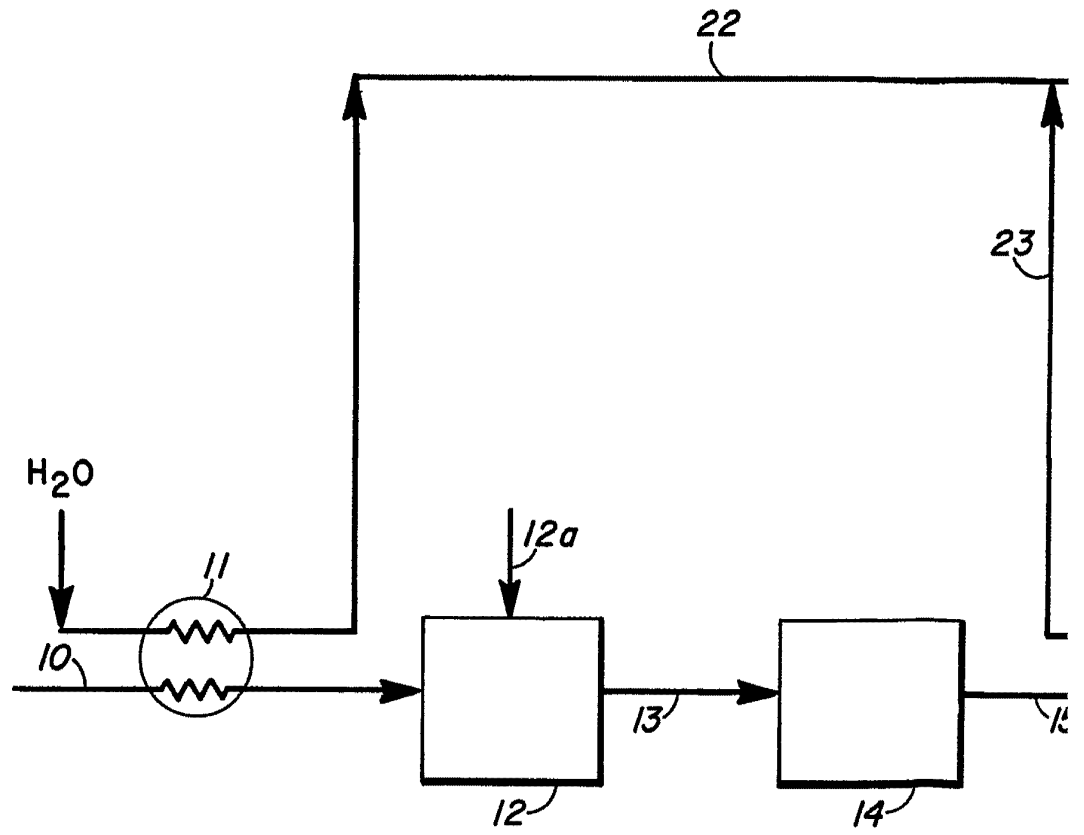
3853RF



3853RF



385355



385355

