

431970

21 FEB. 1975

P.- 58.961

U.S. 418.388 y
U.S. 418.662

Int. Cl. CO1B, B01J

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de
América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE MONOXIDO
DE CARBONO Y VAPOR DE AGUA EN HIDROGENO Y DIOXIDO
DE CARBONO"

(Clase Internacional CO1b, B01j)

FUNDAMENTO DEL INVENTO.

Campo del invento.

Este invento se refiere a un catalizador con soporte mejorado, y a un procedimiento para producir hidrógeno haciendo reaccionar monóxido de carbono con vapor de agua a temperaturas elevadas en la presencia de un catalizador que comprende por lo menos un compuesto de metal alcalino y por lo menos un componente metálico de hidrogenación-deshidrogenación. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para producir hidrógeno haciendo reaccionar monóxido de carbono con vapor de agua en una zona de reacción en la presencia de un compuesto de metal alcalino que se deriva de un ácido que tiene una constante de ionización menor de 1×10^{-3} con al menos un material metálico de hidrogenación-deshidrogenación en que por lo menos una porción de la zona de reacción es mantenida a una temperatura entre 17 y 39°C por encima de la temperatura del punto de rocío de la mezcla de reacción que contiene vapor de agua y CO, introducida en dicha zona de reacción, según se determina a la entrada de dicha zona de reacción.

Descripción de la técnica anterior

Es bien sabido preparar hidrógeno haciendo reaccionar materiales carbonosos, tales como hidrocar-

buros, con vapor de agua a temperaturas elevadas de 649°C a 760°C o carbón mineral o coque con vapor de agua a temperaturas hasta de 1371°C y luego hacer reaccionar la mezcla resultante de CO y H₂ con más vapor de agua a temperaturas más bajas, por ejemplo a 427-482°C, en la presencia de catalizadores apropiados para convertir el monóxido de carbono producido en la primera etapa en dióxido de carbono e hidrógeno adicional. La segunda etapa, conocida como la reacción de desplazamiento de gas de agua, está limitada por consideraciones de equilibrio y no se logra una conversión completa de CO a CO₂. No obstante, la concentración de CO en el producto cuando se alcanza el equilibrio depende en elevado grado de la temperatura. Consiguientemente, las conversiones pueden ser aumentadas eliminando el dióxido de carbono y poniendo en contacto nuevamente el CO y vapor de agua con el catalizador en la misma etapa o en subsiguientes etapas, o reduciendo la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio $K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ está mostrada en la siguiente tabla.

Concentración de CO en el equilibrio
(base seca) Alimentación \times

	<u>°C</u>	<u>K</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
5	482	5,61	7,48	2,04
	427	9,03	5,19	1,39
	371	15,89	3,30	1,12
	316	31,44	1,77	0,56
	260	72,75	0,86	0,20
10	204	206,8	0,29	0,001

\times A - 50 % de una mezcla 1/1 de H_2/CO + 50 % de H_2O
(vapor de agua)

\times B - 30 % de una mezcla 1/1 de H_2/CO + 70 % de H_2O
(vapor de agua)

15 Es evidente, por lo tanto, que menos cantidad de CO quedará sin convertir y se evitarán métodos costosos de trabajo, trabajando a temperaturas lo más bajas que sean posibles, por ejemplo de 93 a 371°C. Dichas bajas temperaturas pueden ser empleadas mediante el uso de

20 un catalizador que consista en cobre depositado sobre óxido de zinc. Desafortunadamente, no obstante, este catalizador no tolerará ni siquiera vestigios de azufre en el material de alimentación.

25 Es sabido (véanse patentes canadienses 911.135 y 911.136) que mezclas gaseosas que contienen monóxido de

carbono contaminado con cantidades relativamente grandes de azufre pueden ser convertidas de manera económica en hidrógeno por reacción con vapor de agua a temperaturas reducidas en la presencia de un catalizador que comprende (1) por lo menos un compuesto de metal alcalino, derivándose dicho compuesto de un ácido que tiene una constante de ionización menor de alrededor de 1×10^{-3} , y (2) un componente de hidrogenación-deshidrogenación. El compuesto de metal alcalino (un compuesto de un elemento del grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos) y el componente de hidrogenación-deshidrogenación pueden estar soportados sobre un soporte apropiado. La Tabla Periódica de los Elementos aquí mencionada está de acuerdo con el Handbook of Chemistry and Physics publicado por el Ceremical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 45 edición (1964). Componentes de hidrogenación-deshidrogenación apropiados incluyen: (a) metales nobles del Grupo VIII, en particular metales rodio, rutenio, paladio, osmio, iridio y platino, y compuestos de los mismos; (b) renio; (c) materiales de metales no nobles incluyendo metales vanadio, molibdeno, cobalto, wolframio y sus compuestos, incluyendo mezclas de los mismos, en particular los óxidos, sulfuros o mezclas de los mismos; y (d) mezclas de uno o más de los metales vanadio, molibdeno, cobalto, wolframio o sus compuestos, preferiblemente óxidos, sulfuros o mez-

clas de los mismos, con uno o más materiales de níquel, hierro o cromo, por ejemplo metales níquel, hierro o cromo, o compuestos de los mismos, preferiblemente óxidos, sulfuros o mezclas de los mismos.

5 Por lo menos una porción de la especie de catalizador no noble (categorías (c) y (d) anterior) deberán existir en una forma sulfurada. Dichos catalizadores son particularmente apropiados para utilizarse con materiales de alimentación que contienen constituyentes de
10 azufre. No obstante, estas composiciones de catalizador pueden ser utilizadas también con alimentaciones libres de azufre. Cuando se utilizan alimentaciones que contienen azufre, el catalizador de metal no noble puede ser sulfurado "in situ" haciendo pasar la alimentación sobre
15 el óxido u otro compuesto, que luego es convertido al menos parcialmente en un sulfuro. Los catalizadores que contienen metal noble son desactivados por lo menos parcialmente por contacto con azufre. Por lo tanto, estos catalizadores deberán utilizarse con materias primas
20 de alimentación sustancialmente libres de azufre.

El hecho de mantener la proporción apropiada de componente de hidrogenación-deshidrogenación a compuesto de metal alcalino en el catalizador es crítico para el rendimiento de éste. Se encuentra una máxima
25 actividad del catalizador cuando la proporción del com-

ponente de hidrogenación-deshidrogenación a compuesto de metal alcalino varía desde aproximadamente 0,0001 : 1 a aproximadamente 10 : 1, calculándose las proporciones ponderales sobre la base de los óxidos de cada constituyente. Preferiblemente, la proporción de componente de hidrogenación-deshidrogenación a compuesto de metal alcalino (óxidos de los mismos) es menor de 5 : 1, más preferiblemente menor de 3:1. Con la finalidad de calcular proporciones ponderales, se supone que los metales existen sólo en las siguientes formas de óxidos :
CoO, MoO₃, WO₃, V₂O₅, Fe₂O₃, NiO, Cr₂O₃, Ru₂O₃, Re₂O₇, RhO₂, PdO, Os₂O₃, Ir₂O₃ y PtO₂.

Se obtienen resultados óptimos del procedimiento cuando el tamaño de partículas del catalizador es de aproximadamente 0,8 mm o menor en cuanto a su diámetro (esferas, cuerpos extruídos cilíndricos, etc.). Cuando el tamaño medio de partículas del catalizador es mayor, por ejemplo cuerpos extruídos de 3 mm de diámetro o tabletas de 6 mm de diámetro, la actividad catalítica es reducida. Por lo tanto, la actividad de un catalizador para una reacción de desplazamiento de gas de agua, que tenga una composición de 14% en peso de K₂CO₃, 3% en peso de CoO, 11% en peso de MoO₃ y 72% de soporte de alúmina en la forma de un cuerpo extruído cilíndrico de 3 mm de diámetro, posee sólo 55,5% de la actividad de un

catalizador en la forma de partículas con un tamaño de malla 20-40 del tamiz de la norma de los Estados Unidos.

El procedimiento antes descrito ha probado ser bastante satisfactorio para muchas aplicaciones, pero con el interés de obtener mayor economía y eficacia, es deseable desarrollar una reacción de desplazamiento que proporcione rendimientos mejorados de hidrógeno a partir de corrientes gaseosas de monóxido de carbono contaminadas con azufre y/o realizar ahorros adicionales de costos.

Resumen del invento.

De acuerdo con el presente invento se ha descubierto que la actividad, ya alta, de los catalizadores para una reacción de desplazamiento de gas de agua, que comprenden una combinación de un componente de hidrogenación-deshidrogenación y un constituyente de metal alcalino, es acrecentada aún más cuando la temperatura de puesta en contacto de la mezcla de reacción que contiene vapor de agua/monóxido de carbono con el catalizador de desplazamiento es mantenida a un valor de desde 17 a 39°C por encima del punto de rocío de la mezcla de reacción que contiene vapor de agua/CO, medido en el lugar de su introducción en la zona de la reacción. Por lo menos una porción de la zona de reacción deberá ser mantenida a una temperatura de reacción entre 17 y 39°C

5 por encima de la temperatura del punto de rocío de la
mezcla de reacción a la entrada en el reactor. Prefe-
riblemente, por lo menos una porción de la zona de reac-
ción es mantenida a una temperatura entre 19 y 33°C, y
15 más preferiblemente entre 19 y menos de 28°C por encima
de la temperatura del punto de rocío de la mezcla de
reacción introducida en la zona de reacción, según se
mide a la entrada en el reactor. Se ha descubierto que
cuando se trabaja de esta manera, se acrecienta la con-
10 versión de monóxido de carbono y vapor de agua en hi-
drógeno.

Además, se ha descubierto que la actividad
de los catalizadores de desplazamiento de gas de agua
antes descritos, que comprenden (1) por lo menos un com-
15 puesto de metal alcalino derivado de un ácido que tiene
una constante de ionización menor de aproximadamente
 1×10^{-3} y (2) un componente de hidrogenación-deshidro-
genación, es acrecentada cuando los componentes del ca-
talizador están soportados sobre un soporte o vehículo
20 poroso que tiene una distribución de tamaños de poros
tal que por lo menos 50% del volumen total de poros del
soporte está en forma de poros que tienen diámetros ma-
yores de 100 Å. Con este catalizador, se produce una
conversión sustancialmente completa de monóxido de car-
25 bono en dióxido de carbono, con simultánea producción

de hidrógeno, incluso con tamaños grandes de partículas del catalizador. Soportes apropiados incluyen óxidos inorgánicos refractarios porosos, tales como alúminas de diversos tipos, sílice, sílice-alúmina, etc.

5

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS.

10

La figura es una representación gráfica del efecto de la temperatura de reacción de desplazamiento isotérmica, en términos de proximidad al punto de rocío de la mezcla de reacción a la entrada, sobre (a) la conversión de monóxido de carbono y vapor de agua en dióxido de carbono e hidrógeno, y sobre (b) la actividad relativa del catalizador.

15

20

25

De acuerdo con el presente invento, el catalizador antes descrito, que contiene un constituyente de metal alcalino y un componente de hidrogenación-des hidrogenación, es puesto en contacto con una mezcla de reacción que comprende el monóxido de carbono y el vapor de agua en condiciones de temperatura y de presión elevadas para formar hidrógeno y subproducto dióxido de carbono. La reacción se lleva a cabo en condiciones en fase vapor, es decir a una temperatura por encima de la temperatura del punto de rocío del vapor de agua en la mezcla de reacción y a una presión por debajo de la presión del punto de rocío del vapor de agua en la mezcla de reacción. En un ámbito comercial,

la mezcla de reacción contendrá también hidrógeno y, en algunos casos, cantidades secundarias de materiales portadores de azufre, tales como sulfuro de hidrógeno. Tal como se ha hecho observar antes, este invento concierne a la utilización de condiciones específicas de temperatura de reacción para lograr un máximo rendimiento del catalizador a partir de catalizadores de reacción de desplazamiento de gas de agua que comprenden un constituyente de metal alcalino en combinación con un componente de hidrogenación-deshidrogenación.

Componentes apropiados de catalizador de metal alcalino incluyen los carbonatos, bicarbonatos, bifosfatos, sulfuros, hidrosulfuros, silicatos, bisulfitos, aluminatos, hidróxidos, acetatos, wolframatos, etc., de sodio, potasio, litio, rubidio y cesio. Además, son igualmente apropiadas las sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos, tales como ácido acético. Realmente, pueden utilizarse las sales de metales alcalinos de cualquier ácido que tenga una constante de ionización menor de 1×10^{-3} . Las más preferidas son las sales de potasio y cesio, en particular los carbonatos de potasio y de cesio.

Se ha descubierto que por lo menos una porción de las sales de metal alcalino de ácido débil son convertidas en el correspondiente carbonato de metal

alcalino en el curso de la reacción de desplazamiento. Adicionalmente, sales de ácidos fuertes relativamente inestables, tales como ácido nítrico, son convertidas también, por lo menos parcialmente, en el carbonato. Por lo tanto, en la mayor parte de los casos, se cree que la especie catalítica final es el carbonato de metal alcalino. Por lo tanto, el constituyente de catalizador de metal alcalino puede ser cualquier material que sea convertido, por lo menos parcialmente, en el carbonato de metal alcalino en el curso de la reacción de desplazamiento.

El componente de hidrogenación-deshidrogenación del sistema catalítico puede estar constituido, por ejemplo, por materiales de metal noble, en particular metales rutenio, paladio, osmio y platino. Materiales de metales no nobles, en particular sulfuros metálicos, son también catalizadores altamente eficaces. Vanadio, molibdeno, cobalto, wolframio y mezclas de los mismos, sólo o en combinación con compuestos de níquel, hierro o cromo, son las composiciones preferidas de catalizadores no nobles. Puede utilizarse asimismo renio. Ejemplos de componentes útiles de catalizador de metal pesado incluyen molibdeno-cromo, wolframio-cromo, cobalto-níquel, cobalto-hierro, molibdeno-wolframio, vanadio-wolframio, platino-wolframio, iridio-co

balto, rodio-cobalto, vanadio-cobalto, molibdeno, cobalto-hierro, níquel-wolframio, vanadio, platino, paladio, cobalto-níquel-molibdeno, cobalto-hierro-molibdeno, cobalto-molibdeno, etc.

5 Si los metales no nobles antedichos son utilizados con alimentaciones que contienen azufre, éstos pueden ser empleados inicialmente en la forma del óxido o de otro compuesto que sea sulfurado (convertido en sulfuro) con facilidad. Luego, estos compuestos son
10 sulfurados "in situ" durante el paso sobre ellos de la alimentación que contiene azufre. Un carbonato o acetato de cesio o potasio combinado con óxidos de cobalto-molibdeno y/o sulfuros de cobalto-molibdeno es una combinación de catalizador particularmente eficaz. En
15 lo que sigue, los catalizadores no nobles serán denominados como el metal sin hacer referencia al modo en que éste está combinado, ya que la composición real, antes de la reacción de desplazamiento es, por ejemplo, óxido de cobalto=óxido de molibdeno-óxido de alu-
20 minio, y similares. En las condiciones de reacción, el catalizador a base de metal no noble se presenta usualmente en un estado parcialmente reducido y sulfurado que es difícil de definir desde el punto de vista estequiométrico, y por lo tanto una descripción que utilice los elementos metálicos activos es tan exacta co-
25

mo otra cualquiera. Se cree que la especie de catali-
zador de metal noble activo es el metal propiamente
dicho. Típicamente, catalizadores que contienen metal
noble son introducidos en el reactor en la forma de
5 óxido. Después de ello, el óxido de metal noble es con-
vertido en la especie de catalizador activo en el cur-
so de la reacción de desplazamiento.

Los componentes metálicos catalíticamente ac-
tivos pueden ser utilizados en una forma soportada o en
10 una forma no soportada y, en el primero de los casos,
la naturaleza del soporte no es crítica. Soportes apro-
piados incluyen materiales de alúmina, tales como las
alúminas gamma y alfa. Otros materiales de soporte apro-
piados incluyen sílice, sílice-alúmina, por ejemplo ca-
15 talizadores de craqueo a base de gel conjunto de síli-
ce y alúmina; zeolitas, tales como faujasita, erionita,
y similares; carbón activado, carbón vegetal de coco,
magnesia, óxido de boro, óxido de torio, óxido de tita-
nio, óxido de zirconio y similares. Se prefieren parti-
20 cularmente soportes de catalizador a base de alúmina
gamma y alúmina alfa.

En una forma de realización preferida, los
componentes catalíticamente activos están soportados
sobre un material poroso, preferiblemente un óxido incor-
25 gánico refractario que tiene la distribución de tamaños

de poros antes mencionada.

Se cree que la extensión de la superficie específica del material de soporte empleado es un factor que in luye en el rendimiento del sistema total de catalizador. El soporte de catalizador deberá tener una superficie específica mayor de $25 \text{ m}^2/\text{gramo}$. Normalmente, la superficie específica del soporte variará entre 25 y $500 \text{ m}^2/\text{gramo}$, preferiblemente entre 25 y $400 \text{ m}^2/\text{gramo}$, y del modo más preferible entre 50 y $300 \text{ m}^2/\text{gramo}$, todo ello según se determina por el método de acuerdo con BET.

Es crítica para el catalizador mejorado de este invento la distribución de tamaños de poros del soporte de catalizador. Por lo menos el 50% del volumen total de poros presentes deberá estar en forma de poros que tengan diámetros mayores de 100 \AA . Desde un punto de vista de resistencia mecánica del catalizador, es deseable que de 50% de aproximadamente 85% del volumen total de poros, y del modo más preferible de 50% a aproximadamente 80% del volumen total de poros, esté en forma de poros que tengan diámetros mayores de 100 \AA . La distribución de tamaños de poros es medida mediante técnicas de adsorción de nitrógeno, en las que el volumen de nitrógeno adsorbido sobre el soporte es medido a diferentes presiones. Esta técnica está descrita de

manera más completa en un artículo de Ballou y otros, Analytical Chemistry 32, 532-36 (1960). Pueden utilizarse otras técnicas que den resultados que sean compatibles con los de este método.

5 Las características de tamaños de poros del material de soporte pueden ser expresadas también en términos de superficie específicas, volumen de poros y diámetro medio de poros. Los márgenes de trabajo, preferidos y máximamente preferidos son los siguientes:

10

	Superficie específica <u>m²/g</u>	Volumen de poros ml/g <u> </u>	Diámetro medio de poros, <u>Å.</u>
de trabajo	25-500	0,10-1,0	80-300
preferido	25-400	0,15-0,90	90-250
más preferido	50-300	0,20-0,80	100-200

15

El diámetro medio de poros es calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

20

$$\frac{4 \times \text{volumen total de poros} \times 10^4}{\text{superficie específica total}}$$

25

Los componentes del catalizador pueden ser incorporados en el soporte de cualquier manera convencional. Preferiblemente, los componentes de hidrogenación-deshidrogenación son colocados sobre el soporte en primer término y luego esta combinación es calcinada, por ejemplo a 538-649°C, para convertir a los metales a las formas de

5 óxidos estables. Luego, el material de metal alcalino, por ejemplo carbonato de cesio o de potasio, es aplicado por impregnación sobre el soporte utilizando medios acuosos o alcohólicos, y el catalizador es secado. La operación de impregnación con constituyente de metal alcalino se puede llevar a cabo antes de que el catalizador sea introducido en el reactor o después de que el catalizador no terminado de producir sea colocado dentro de la zona de reacción. En general, el material de soporte es impregnado con una solución que contiene el compuesto deseado. Luego el catalizador terminado es sulfurado de una manera conocida, por ejemplo haciendo pasar sobre el catalizador una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, butil-mercaptano y similares. No obstante, éste puede ser sulfurado "in situ" tal como arriba se describe.

10 El componente de hidrogenación-deshidrogenación es utilizado generalmente en cantidades que varían entre alrededor de 0,0001 y alrededor de 5 a 10 partes en peso basado en el compuesto de metal alcalino. En caso de catalizadores de metales no nobles, la proporción ponderal de constituyente metálico a compuesto de metal alcalino varía preferiblemente entre alrededor de 0,01 y alrededor de 5,0 partes en peso de material de hidrogenación-deshidrogenación y, del modo más preferible, de

0,1 a 3,0 partes en peso de catalizador de metal no noble por cada parte en peso de compuesto de metal alcalino, exclusive cualquier soporte que pueda ser utilizado para soportar uno cualquiera o ambos de los componentes. Todos los componentes se calculan sobre la base del óxido del mismo.

La proporción de componentes de catalizador (material metálico y compuesto alcalino) presentes con relación al soporte puede oscilar entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 40 y aproximadamente 2% en peso, todo ello basado en el catalizador total, incluyendo el soporte. Catalizadores de los que se ha encontrado que son particularmente eficaces contienen una mezcla de materiales de cobalto y molibdeno soportados sobre gamma-alúmina. Catalizadores soportados particularmente eficaces contienen una mezcla de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso del material de cobalto y de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de material de molibdeno, preferiblemente de desde 1 a aproximadamente 5% en peso de material de cobalto y de desde 5 a aproximadamente 15% en peso de material de molibdeno.

El procedimiento de desplazamiento se lleva a cabo preferiblemente de manera continua. La velocidad

5 espacial horaria gaseosa puede variar dentro de amplios límites. Velocidades espaciales horarias gaseosas de al menos 300 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador soportado por hora (V/V/hora) y preferiblemente velocidades espaciales entre aproximadamente 300 y 30.000 (V/V/hora), medidas sobre la base de gas seco en condiciones normales son particularmente apropiadas para la mayor parte de las aplicaciones. El procedimiento se puede llevar a cabo, si se desea, con velocidades espaciales horarias gaseosas más elevadas.

10 En la práctica de este invento, monóxido de carbono o un gas que contenga 0,1 % o más de monóxido de carbono en volumen, y vapor de agua en una cantidad de 1 a 100 volúmenes por volumen de monóxido de carbono, son hechos pasar sobre el catalizador en una zona de reacción a una temperatura situada por encima del punto de rocío del vapor de agua en la mezcla de reacción y que varía entre aproximadamente 93 y 371°C. La presión en la zona de reacción es mantenida por debajo de la presión del punto de rocío del vapor de agua en la mezcla de reacción, y puede oscilar entre alrededor de la presión atmosférica hasta alrededor de 210 kg/cm² manométricos, preferiblemente de desde 14 a 105 kg/cm² manométricos.

25 En un ambiente comercial típico, el cataliza-

dor de desplazamiento es mantenido en forma de un lecho fijo dentro de uno o más reactores. Tal como se ha hecho observar con anterioridad, se obtiene un rendimiento máximo del catalizador cuando la zona de reacción es mantenida a una temperatura que varía entre 17 y 39°C por encima de la temperatura del punto de rocío de la mezcla de reacción que entra dentro de la zona de reacción. Cuando la reacción se lleva a cabo de una manera adiabática, normalmente no es posible mantener a todo el volumen de la zona de reacción a una temperatura que varíe entre 17 y 39°C por encima de la temperatura del punto de rocío de la mezcla de reacción a la entrada, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de desplazamiento. Cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema adiabático, es deseable ajustar las configuraciones del reactor y las cargas de catalizador con el fin de asegurar la máxima cantidad de volumen de reacción que ha de ser mantenida dentro del margen deseado de temperaturas por encima de la temperatura del punto de rocío de la mezcla de reacción a la entrada. En algunos casos, este resultado puede obtenerse utilizando reactores que contienen una pluralidad de pequeños lechos de catalizador, previendo una refrigeración entre cada lecho de catalizador. El catalizador puede ser utilizado en un sistema isotérmico en que el catalizador es mantenido dentro de tubos que

están rodeados por un medio de transferencia de calor. El procedimiento es particularmente eficaz cuando el gas de alimentación que contiene monóxido de carbono contiene un constituyente sulfurado. En efecto, la presencia de un material sulfurado en la alimentación da como resultado realmente en conversiones acrecentadas en muchos casos. Si es necesario, el catalizador puede ser regenerado por oxidación y nueva sulfuración.

La utilización del sistema de catalizador de este invento conduce a una liberación de calor extremadamente elevada. Por lo tanto, el control del calor puede ser una consideración importante al diseñar los equipos de tratamiento. Se pueden evitar problemas de calor con la utilización de un procedimiento en estado fluidificado en lugar del procedimiento de lecho fijo que normalmente se utiliza para la reacción de desplazamiento. Si se utiliza un procedimiento de lecho fijo, la elevada liberación de calor puede ser absorbida mediante la utilización de un diluyente inerte o pseudo-escalonando los lechos de catalizador mediante dilución del catalizador por la longitud de los lechos de catalizador.

DESCRIPCION DE LAS FORMAS DE REALIZACION PREFERIDAS.

Ejemplo 1.

Una serie de ensayos se llevaron a cabo para demostrar la mejora de rendimiento que se obtuvo con un

5 catalizador para reacción de desplazamiento que comprendía un componente de hidrogenación-deshidrogenación en combinación con un constituyente alcalino, cuando la reacción de desplazamiento se lleva a cabo a temperaturas que varían entre 17 y 39°C por encima del punto de rocío de la mezcla de reacción a la entrada. El catalizador de base empleado en los ensayos consistía en alrededor de 15,7% en peso de carbonato de potasio, 2,95 % en peso de CoO, 10,54 % en peso de MoO₃, y el resto alúmina. El catalizador de base, en partículas de un tamaño de mallas 20-40 de tamices de la norma de los Estados Unidos, fue previamente sulfurado antes de la utilización por medio de contacto con una mezcla gaseosa que contenía sulfuro de hidrógeno en condiciones de temperaturas y presiones elevadas.

10 Una carga de 30 centímetros cúbicos del catalizador sulfurado fue dispuesta dentro de un reactor de acero que tenía una capacidad de 30 centímetros cúbicos y una relación de longitud a diámetro de 10/1. El reactor fue mantenido a temperatura constante mediante un baño fluidificado de arena que lo circundaba. Cada uno de los experimentos se llevó a cabo a una temperatura constante de la zona de reacción de 149°C y una presión en la zona de reacción de 1,89 kg/cm². El caudal total de alimentación de gas seco más vapor de agua fue mante-

15

20

25

nido constante, de manera que se mantenía un tiempo de contacto constante de 1,35 segundos. Se proporcionó vapor de agua al sistema bombeando una cantidad previamente determinada de agua desmineralizada dentro de la entrada en el reactor. El gas de alimentación seco consistía en aproximadamente 88,2% en volumen de hidrógeno, 11,0 % en volumen de monóxido de carbono y aproximadamente 0,8 % de sulfuro de hidrógeno. Las variaciones en el punto de rocío de la mezcla de reacción de entrada fueron aseguradas ajustando las proporciones de vapor de agua a gas de alimentación seco en la mezcla de entrada. En cualquiera de los casos se utilizó un exceso de vapor de agua sobre el valor molar.

Los caudales empleados para diversos períodos de trabajo, la conversión de monóxido de carbono asegurada, y la diferencia entre la temperatura en la zona de reacción y la temperatura del punto de rocío de la mezcla de entrada para cada uno de los ensayos, se registran en la Tabla I siguiente. Los datos son también representados gráficamente en función de la aproximación al punto de rocío en la figura. Los valores de actividad relativa representados gráficamente en dicha figura fueron asignados comparando las velocidades de reacción que se encontraron con las condiciones establecidas suponiendo una velocidad de reacción de primer orden con respecto a la conversión de monóxido de carbono.

TABLA I

Ensayo	Velocidad de gas seco de salida (litros/minuto en condiciones ambientales de temperatura y pre- sión)	Velocidad de alimentación de vapor de agua (cm ³) de H ₂ O/minuto)	Conversión de CO (%)	Temperatura de la zona de reacción (°C por encima del punto de rocío de la mezcla de entrada)
1	2,35	0,25	6,0	75
2	2,05	0,48	9,3	59
3	1,74	0,70	13,8	50
4	1,54	0,85	19,7	43
5	1,12	1,15	33,8	34
6	0,71	1,45	68,7	27
7	0,51	1,60	90,4	24
8	0,30	1,75	99,2	21

TABLA I

<u>Ensayo</u>	<u>Velocidad de gas seco de salida (litros/minuto en condiciones ambientales de temperatura y pre- sión)</u>	<u>Velocidad de vapor de H₂O/</u>
1	2,35	
2	2,05	
3	1,74	
4	1,54	
5	1,12	
6	0,71	
7	0,51	
8	0,30	

I

la	Velocidad de alimentación de vapor de agua (cm ³ de H ₂ O/minuto)	Conversión de CO (%)	Temperatura de la zona de reacción (°C por encima del punto de rocío de la mezcla de entrada)
	0,25	6,0	75
	0,48	9,3	59
	0,70	13,8	50
	0,85	19,7	43
	1,15	33,8	34
	1,45	68,7	27
	1,60	90,4	24
	1,75	99,2	21

Los datos de la Tabla I ilustran la notable mejora en la conversión de monóxido de carbono y en la actividad del catalizador que se obtiene realizando el procedimiento de desplazamiento de gas de agua a temperaturas que varían entre aproximadamente 17 y 39°C por encima del punto de rocío de la mezcla de reacción de entrada.

Ejemplo 2.

Se llevaron a cabo ensayos para comparar la eficacia del catalizador del presente invento con un catalizador cuyo soporte exhibía una distribución de tamaños de poros en la que menos del 50% del volumen total de poros estaba presente en forma de poros que tenían diámetros mayores de 100 Å.

El catalizador A consistía en 14,9% en peso de carbonato de potasio, 3,0 % en peso de CoO y 10,6 % en peso de MoO₃ sobre alúmina en la forma de cuerpos extruídos cilíndricos de 3 mm de diámetro. El catalizador B consistía en 22,6 % en peso de carbonato de potasio, 2,7 % en peso de CoO y 9,7% en peso de MoO₃ sobre alúmina en la forma de esferas de 3 mm de diámetro. Ambos catalizadores fueron preparados impregnando un cuerpo compuesto de alúmina/CoO/MoO₃ con carbonato de potasio. En el ensayo, 45 centímetros cúbicos de cada catalizador, diluídos hasta 100 centímetros cúbicos con

alúmina alfa de mallas 20 a 40, fueron apilados dentro de un reactor tubular con un diámetro interior de 25 mm. Incluso aunque el catalizador B contenía mayores cantidades de carbonato de potasio, el reactor, en cada ensayo, contenía cantidades sustancialmente idénticas de carbonato ($0,118 \text{ g/cm}^3$ de volumen del reactor para el catalizador A en comparación con $0,119 \text{ g/cm}^3$ del volumen del reactor para el catalizador B debido a diferencias en la densidad de apilamiento de los dos catalizadores. Una materia prima de alimentación que comprendía 50% en volumen de hidrógeno, 49% en volumen de monóxido de carbono y 1% en volumen de sulfuro de hidrógeno y vapor de agua fue hecha pasar sobre el catalizador a una velocidad suficiente para producir una velocidad espacial de 2.420 volúmenes de gas producto seco por volumen real de catalizador por hora. Se introdujo vapor de agua dentro de la zona de reacción en un grado de 1,03 moles por mol de gas producto seco. La reacción de conversión de desplazamiento se llevó a cabo a una temperatura por encima de aproximadamente 204°C y con una presión de la zona de reacción de alrededor de 7 kg/cm^2 manométricos. Los resultados de los ensayos se indican en la Tabla II siguiente.

8.11.74

TABLA II

	<u>Catalizador A</u>	<u>Catalizador B</u>	
5	Superficie específica, m ² /g ^(a)	269	270
	Volumen de poros, ml/g ^(a)	0,48	0,729
	Volumen de poros con diá- metros mayores de 100 Å, ml/g ^(a)	0,19	0,398
	% de volumen de poros en poros mayores de 100 Å.	39,6	54,8
10	Diámetro medio de poros, Å	71,5	108
	Actividad		
	Conversión de CO, %	75,1	98,7
	Actividad relativa (b)	1	3,2

15 (a) Determinada antes de la impregnación con carbonato de potasio

(b) Calculado suponiendo una velocidad de reacción de primer orden con respecto a la conversión de CO.

20 Los datos indicados en la Tabla II demuestran los resultados mejorados que se aseguran con el catalizador mejorado del presente invento. Si bien una porción secundaria de la superioridad en actividad relativa del catalizador B con respecto al catalizador A, puede ser

25 atribuida a la mayor eficacia de catalizadores con forma esférica en comparación con catalizadores de cuerpos

extruídos, el catalizador B, no obstante, es sustancialmente más activo que el catalizador A incluso aunque contenga sustancialmente menos cantidad de componente de hidrogenación-deshidrogenación que el catalizador A.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, con fecha 23 de Noviembre de 1973, bajo el Nº 418.388 y 23 de Noviembre de 1973, bajo el Nº 418.662, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono y vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono, que comprende poner en contacto una mez-

cla de reacción que contiene monóxido de carbono y vapor de agua en una zona de reacción con un catalizador que comprende (i) un compuesto de metal alcalino derivado de un ácido que tiene una constante de ionización menor de 1×10^{-3} y (ii) un componente de hidrogenación-deshidrogenación seleccionado del grupo que consiste en (a) un material de metal noble que comprende rutenio, paladio, osmio, iridio, platino, y mezclas de los mismos, (b) renio, (c) un material de metal no noble que comprende vanadio, molibdeno, wolframio, cobalto y mezclas de los mismos, o (d) mezclas de materiales de metales no nobles que comprenden un material de vanadio, molibdeno, wolframio o cobalto o mezclas de los mismos, mezclado con un material de níquel, hierro o cromo o mezclas de los mismos, estando al menos una porción de dicho material de metal no noble de dicho catalizador en una forma de sulfuro, siendo la proporción ponderal de dicho componente de hidrogenación, calculada sobre la base del óxido del mismo, a dicho compuesto de metal alcalino, calculada sobre la base del óxido del mismo, dentro del margen de desde aproximadamente 0,0001 : 1 a 10:1, caracterizado porque dicha puesta en contacto se realiza en la zona de reacción a una temperatura por encima del punto de rocío de vapor de agua en la mezcla de reacción y que oscila entre alrededor de 93 y alrededor de 371°C, y a una

presión por debajo de la presión del punto de rocío del vapor de agua en la mezcla de reacción y que oscila desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 210 kg/cm² manométricos, y siendo mantenida al menos una porción de dicha zona de reacción a una temperatura entre 17 y 39°C por encima de la temperatura del punto de rocío de dicha mezcla de reacción determinada a la entrada de dicha zona de reacción.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho catalizador comprende adicionalmente un soporte poroso que tiene una superficie específica mayor de 25 m²/gramo y que tiene una distribución de tamaños de poros tal que por lo menos 50% del volumen total de los poros se encuentra en forma de poros que tienen diámetros mayores de 100 Angstroms.

3ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que dicho procedimiento se lleva a cabo a una presión que varía entre aproximadamente 14 y 210 kg/cm² manométricos y con una velocidad espacial de al menos 300 volúmenes de mezcla de reacción por volumen de catalizador soportado por hora.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en que dicho soporte es un óxido inorgánico refractario que tiene una distribución de tamaños de poros tal que desde 50% hasta alrededor de 95% del volumen total de

poros se encuentra en forma de poros que tienen diámetros mayores de 100 Angstroms.

5 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en que dicho soporte tiene una distribución de tamaños de poros tal que desde 50 a aproximadamente 85% del volumen total de poros se encuentra en forma de poros que tienen diámetros mayores de 100 Angstroms.

10 6ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que dicho compuesto de metal alcalino es un carbonato de metal alcalino.

7ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que dicho componente de hidrogenación-deshidrogenación es un material de metal noble.

15 8ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que dicho componente de hidrogenación-deshidrogenación es un material de metal no noble.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, en que dicha mezcla de reacción contiene adicionalmente un material de azufre.

20 10ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª o 2ª, en que dicho catalizador es un catalizador soportado y en que dicho soporte es alúmina.

25 11ª.- Un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono y vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono.


Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

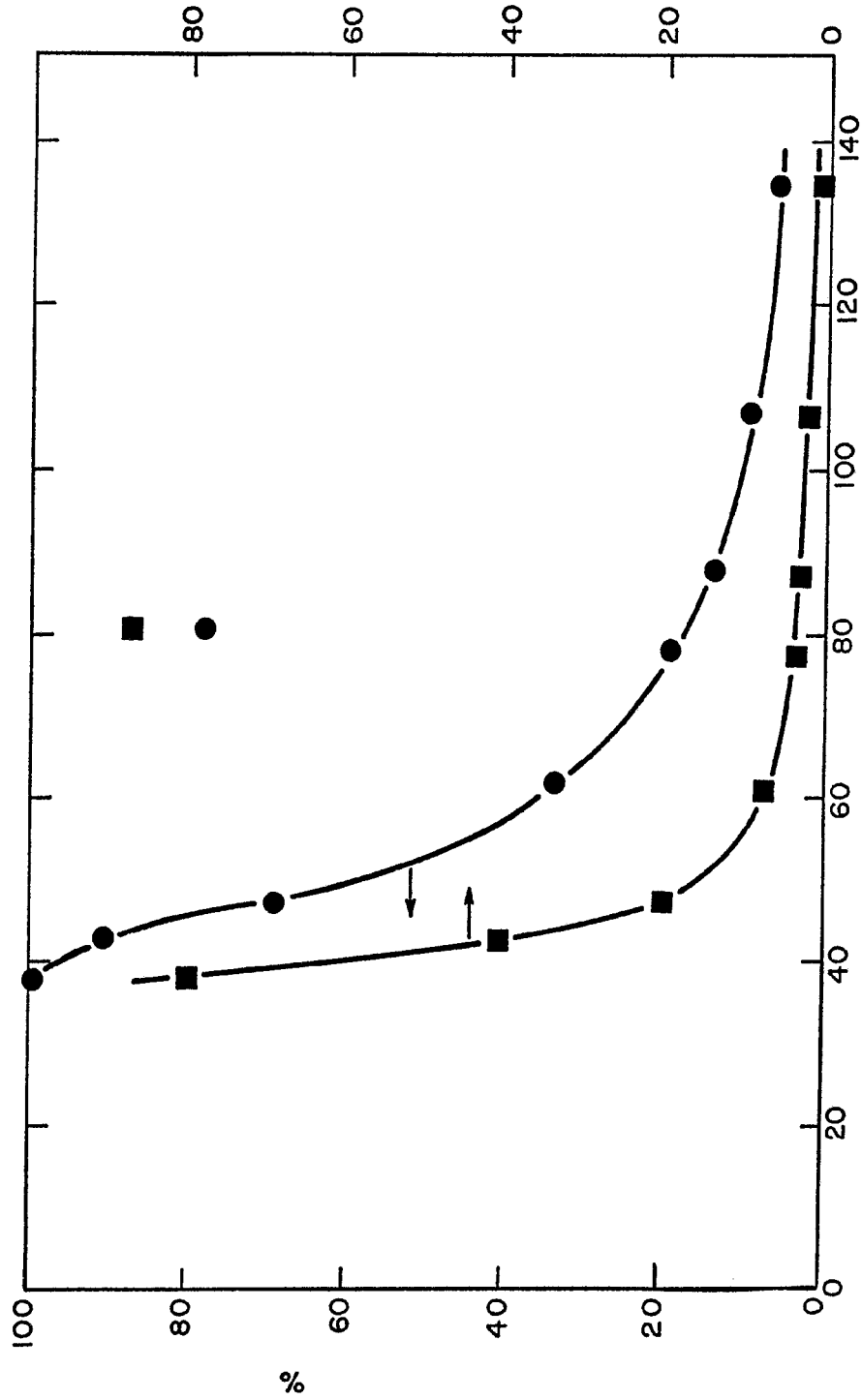
Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

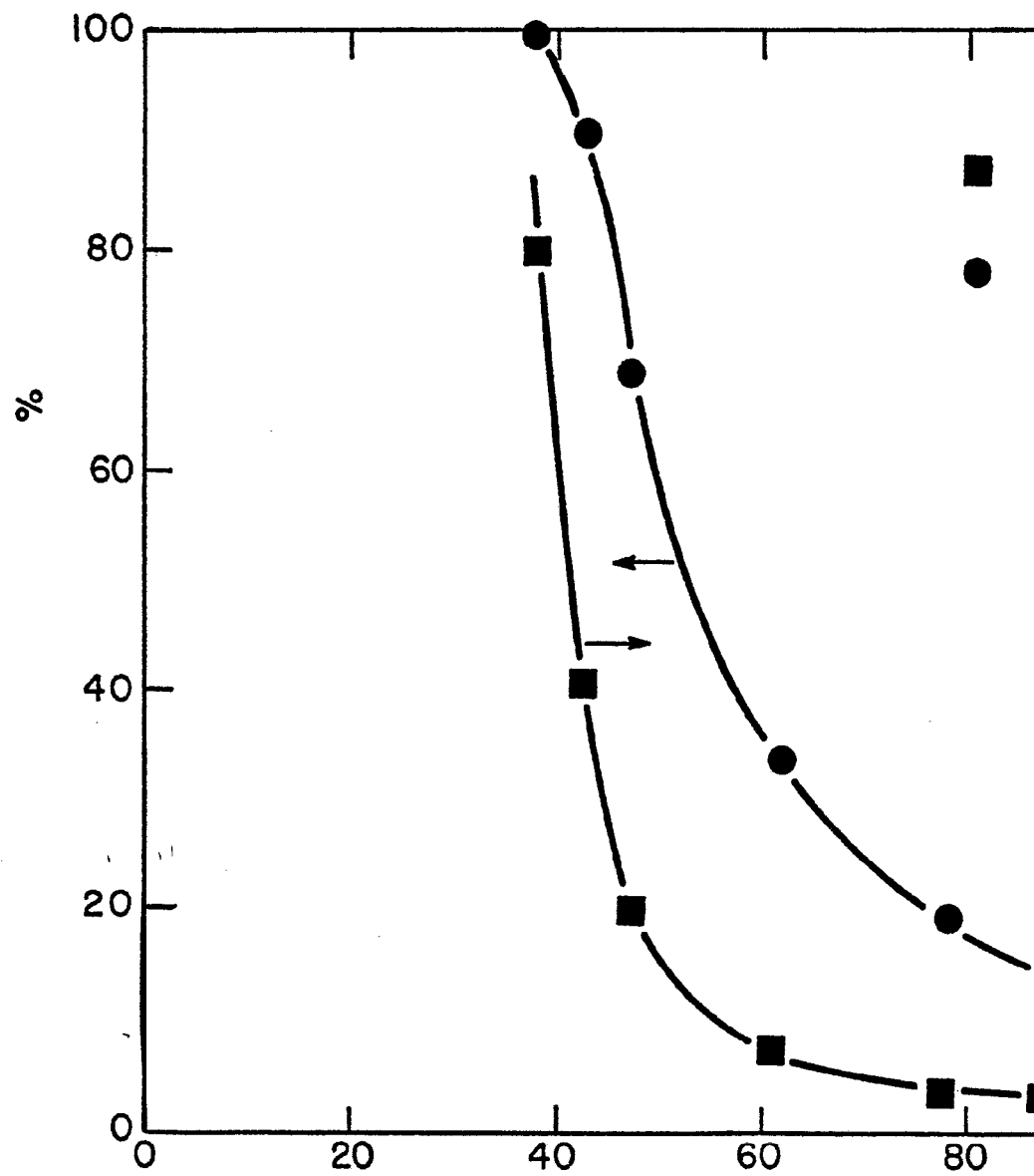
5

Madrid, **21 FEB. 1975.**

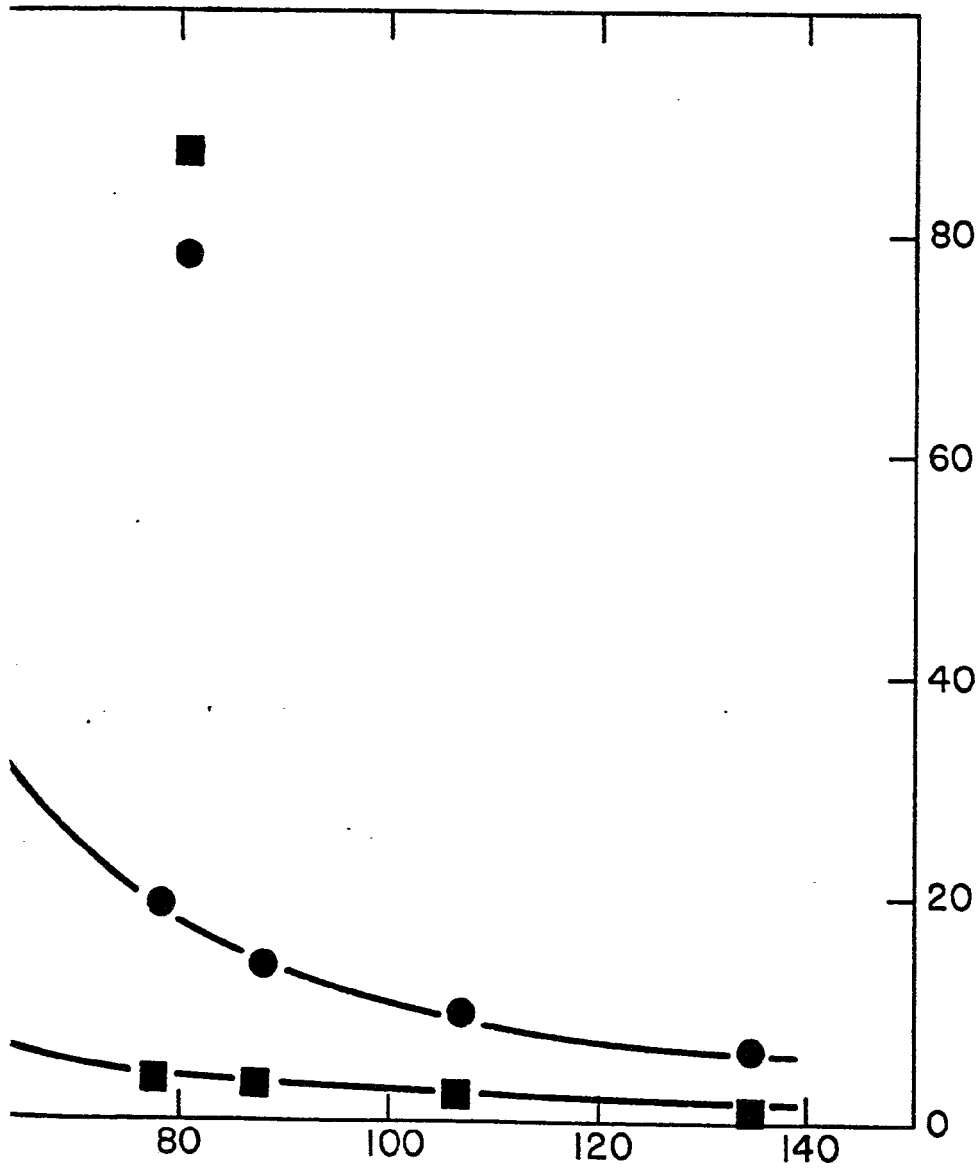
P.A.

Alberio de Alarcón
Por Poder






958961



Alberto de C. *[Signature]*
Per Doctor.