

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 105**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/16** (2006.01)

**B01J 23/34** (2006.01)

**B01J 23/656** (2006.01)

**B01J 23/68** (2006.01)

**B01J 23/889** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04000424 .4**

96 Fecha de presentación: **12.01.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1445235**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de gas de síntesis**

30 Prioridad:  
**05.02.2003 DK 200300160**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.05.2012**

73 Titular/es:  
**HALDOR TOPSOE A/S  
NYMOLLEVEJ 55  
2800 KGS. LYNGBY, DK**

72 Inventor/es:  
**Schiodt, Niels Christian;  
Nielsen, Poul Erik Hojlund y  
Lehrmann, Peter**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 381 105 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).

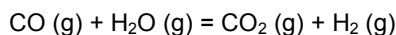
**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para el tratamiento de gas de síntesis

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención pertenece a la reacción de desplazamiento de gas de agua (DGA) y a materiales adecuados como catalizadores para el desplazamiento de gas de agua. La reacción de desplazamiento de gas de agua (abreviada: la reacción de desplazamiento) es una reacción en equilibrio en fase gaseosa:

10



El equilibrio de la reacción es de una importancia fundamental para cualquier proceso que implique un gas de síntesis; es decir, el reformado con vapor de agua, la síntesis de amoníaco, la producción de hidrógeno y gases reductores, etc.

15

Así, una corriente de efluente procedente de un proceso de reformado con vapor de agua se puede enriquecer en hidrógeno poniendo en contacto la corriente con un catalizador que fomenta la reacción de desplazamiento.

20 La reacción de desplazamiento de gas de agua también se puede utilizar de modo inverso para la producción de monóxido de carbono mediante hidrogenación de dióxido de carbono. La producción de monóxido de carbono se lleva a cabo habitualmente minimizando la cantidad de agua en el gas del proceso y equilibrando la reacción de desplazamiento de gas de agua a una temperatura elevada.

25 Es intención de los autores de la invención que la presente invención pueda encontrar uso en la producción de hidrógeno y en la producción de monóxido de carbono.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

30 La reacción de desplazamiento es exotérmica y bajas temperaturas favorecen la conversión de CO. Así, cuanto más baja sea la temperatura, tanto más gas de síntesis será desplazado hacia CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, con la condición de que el gas se ponga en contacto con un catalizador de desplazamiento lo suficientemente activo. Sin embargo, debido a la exotermia de la reacción de desplazamiento, el gas de síntesis se equilibra habitualmente en al menos dos etapas, haciéndose funcionar la primera etapa a una temperatura mayor que la segunda etapa. Así, es práctica común distinguir entre llevar a cabo la reacción de desplazamiento a baja temperatura (típicamente 180-300°C, desplazamiento a baja temperatura) y a alta temperatura (típicamente 300-500°C, desplazamiento a alta temperatura).

35

40 El catalizador de elección actual para el desplazamiento a alta temperatura es óxido de hierro, habitualmente en mezcla con óxido de cromo. Sin embargo, este catalizador tiene la desventaja de que forma metano si el gas de síntesis tiene un contenido en vapor de agua demasiado bajo en comparación con el contenido en carbono – en otras palabras, si la relación de oxígeno/carbono se encuentra por debajo de un determinado valor crítico, que es una función de la temperatura. A temperaturas por encima de 500°C, se observa siempre una cierta formación de metano. Además de ello, el catalizador se deteriora muy rápidamente a 500°C y temperaturas superiores.

45

Los materiales de catalizador de la presente invención están constituidos por una mezcla microscópica de óxido de manganeso y óxido de zirconio (óxido de Mn-Zr), opcionalmente con otros promotores oxidicos y, opcionalmente, con promotores de metales.

50 Los materiales de catalizador de la presente invención tienen la ventaja de tener una estabilidad muy elevada y una selectividad extremadamente alta para la reacción de desplazamiento de gas de agua (es decir, sin formación de hidrocarburos) y, por lo tanto, pueden reemplazar o suplementar a los catalizadores basados en hierro tradicionales. Cuando los materiales de la presente invención son fomentados con cobre, se consigue un refuerzo significativo de la actividad. La promoción de los óxidos de Mn-Zr con plata metálica tiene un efecto del refuerzo de la actividad similar, aunque menos acusado.

55

Otra ventaja de los catalizadores de la presente invención en comparación con catalizadores tradicionales para el desplazamiento de gas de agua a alta temperatura es que estos materiales tienen propiedades de adherencia superiores hacia otros materiales cerámicos así como hacia metales. Por lo tanto, los catalizadores de la presente invención son muy adecuados para la fabricación de hardware catalizado que puede encontrar uso en unidades estacionarias así como automotrices en las que se desea un catalizador activador activo para el desplazamiento de gas de agua.

Es bien conocido que el óxido de manganeso y el óxido de zirconio tienen, por separado, una cierta actividad para catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua. Sin embargo, es muy sorprendente que exista un fuerte efecto sinérgico entre estos óxidos. Así, una mezcla microscópica de óxido de manganeso y óxido de zirconio tiene una actividad catalítica mucho más elevada que cualquiera de los óxidos puros, especialmente después de un corto tiempo en corriente. Según se demuestra en los ejemplos de la presente invención, bajo condiciones equiparables a 450°C el óxido de manganeso puro tiene una conversión de 41-42%, el óxido de zirconio puro tiene una conversión de 9-11%, mientras que el catalizador de óxido de manganeso-zirconio mixto tiene una conversión de 58-60%. En todos los casos, la conversión en equilibrio asciende a 65% bajo las condiciones de funcionamiento.

El efecto sinérgico de óxido de manganeso y óxido de zirconio es particularmente sorprendente a la vista del hecho de que óxidos de Mg/Zr y Mn/Ti preparados de manera similar tienen una actividad muy baja. De hecho, el óxido de Mn/Ti tiene incluso una actividad menor (conversión de 8-16% bajo las mismas condiciones que en los ejemplos anteriores) que el óxido de manganeso puro. El óxido de Mg/Zr tiene una actividad ligeramente superior (conversión de 14-17% bajo condiciones similares a las de los ejemplos anteriores) que el óxido de zirconio puro, pero esto es debido al hecho de que el óxido de magnesio propiamente dicho es un catalizador más activo para la reacción de desplazamiento que el óxido de zirconio.

Además de ello, los catalizadores de óxido de manganeso-zirconio mixtos tienen la sorprendente ventaja de ser extremadamente selectivos. Según se demuestra en los ejemplos de la presente invención, incluso la exposición de estos materiales a gas de síntesis seco no da como resultado ninguna formación apreciable de metano. A una GHSV (siglas inglesas de velocidad espacial horaria de gas) de 10000 NI/g/h, solamente se formaron 100 ppm de metano (0,01%) a 500°C y 1000 ppm de metano (0,1%) a 600°C. De hecho, puede resultar que la selectividad sea incluso más elevada, dado que incluso impurezas microscópicas de un cierto número de metales de transición bajo estas condiciones darían como resultado la formación de metano.

#### DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El desplazamiento de gas de agua industrial se describe en varias publicaciones, p. ej. L. Lloyd et al en M.V. Twigg (comp.) "Catalyst Handbook" Manson Publ. 1996; K. Kochloefl, Ch. 3.3 en G. Ertl, H. Knötzinger y J. Weitkamp (comps.) "Handbook of Heterogeneous Catalysis" Vol 4, Wiley-VCH, 1997; y J.R. Rostrup-Nielsen y P.E. Højlund-Nielsen en J. Oudar y H. Wise (comps.) "Deactivation and Poisoning of Catalysts" Marcel Dekker, 1985.

Para el desplazamiento de gas de agua a alta temperatura industrial, los catalizadores utilizados actualmente se basan en hierro en calidad del componente metálico activo. La formulación preferida ha sido durante tiempo un catalizador de hierro-cromo según se describe, p. ej., en la patente de EE. UU. nº 4.861,745. En el documento EP 0634990 B1 se reivindican catalizadores de desplazamiento a alta temperatura exentos de cromo, pero estos catalizadores se siguen basando en hierro en calidad del metal activo. Catalizadores basados en hierro se mencionan también en el documento EP 062410 B1.

El uso de óxido de manganeso en combinación con otros determinados componentes es conocido a partir de la bibliografía. Así, F. M. Gottschalk y G. J. Hutchings Applied Catalysis 51, 127-139 (1989) informan sobre el comportamiento de óxido de cobalto y manganeso, óxido de cobre y manganeso y óxido de hierro y manganeso en catalizadores de desplazamiento de gas de agua. Sin embargo, su estudio sólo se refiere al uso de estos materiales a temperaturas por debajo de 400°C. Además de ello, su estudio no concierne a los óxidos de manganeso-zirconio mixtos en calidad de catalizadores de desplazamiento de gas de agua, que es el objeto de la presente invención.

Óxidos de manganeso-zirconio mixtos son conocidos a partir de la bibliografía desde una perspectiva

completamente diferente, a saber, en calidad de sorbentes para la separación de NO y NO<sub>2</sub>. Este objeto se trata en un cierto número de documentos, I. Matsukuma et al Applied Catalysis B 37, 107 (2002), K. Eguchi et al Applied Catalysis B 16, 69 (1998), K. Eguchi et al Journal of Catalysis 158, 420 (1996), K. Eguchi et al Bulletin of the Chemical Society of Japan 68, 1739 (1995). Este campo no se refiere a la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Se han reivindicado diversos compuestos oxídicos como catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua a temperaturas por encima de 400°C en el documento ZA 2001/3424. Entre estos se encuentran óxido de zirconio y óxido de manganeso soportados sobre otros óxidos. Sin embargo, esta patente no se refiere a óxidos de Mn/Zr mixtos. Además de ello, la actividad de los catalizadores de la presente invención es mucho más elevada – sin comprometer a la selectividad – que cualquiera de las composiciones de catalizador reivindicadas en la patente anterior. Finalmente, el efecto sinérgico entre óxido de manganeso, MnO y óxido de zirconio, ZrO<sub>2</sub>, que da origen a un óptimo en la actividad para un intervalo relativamente estrecho de composición de estos materiales, es muy sorprendente. Según se demuestra en los ejemplos de la presente invención, este efecto sinérgico no está presente, así, entre óxido de magnesio y óxido de zirconio, a pesar de que se sabe que el MgO se asemeja al MnO en el comportamiento químico y físico.

### SUMARIO DE LA INVENCION

Es el objeto de la presente invención proporcionar un catalizador para catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua a temperaturas elevadas, esencialmente sin la formación de hidrocarburos.

La presente invención se puede utilizar para enriquecer un gas de síntesis en hidrógeno y/o para enriquecer el gas de síntesis en monóxido de carbono. Por medio de la invención es posible controlar la producción de hidrógeno y monóxido de carbono controlando la temperatura y la cantidad de vapor de agua en el gas de síntesis.

En la realización general de la invención, al menos 50% en peso del catalizador – en su estado reducido – está constituido por óxido de manganeso y óxido de zirconio, en que la relación de Mn/Zr oscila entre 0,05 y 5,00, más preferiblemente entre 0,05 y 1,00, lo más preferiblemente entre 0,10 y 0,80.

En una realización específica de la invención, el catalizador está además fomentado con cobre, cuyo contenido – en peso de Cu en el catalizador reducido – oscila entre 0,1% y 8,0%, más preferiblemente entre 0,1% y 4,0%.

En una realización específica adicional de la invención, el catalizador puede adoptar la forma de gránulos, productos extrudidos, un cuerpo monolítico o geométrico, y se puede aplicar como un revestimiento de la pared del tubo a través del cual es transportado el gas de síntesis a tratar.

En una realización particular de la invención, el catalizador está confinado a una zona adiabática, operando a una temperatura entre 400°C y 1000°C, más preferiblemente entre 500°C y 900°C.

En otra realización particular de la invención, el catalizador está confinado a una zona que está enfriada en la dirección del flujo del gas del proceso, de modo que la temperatura de entrada oscila entre 500°C y 1000°C, más preferiblemente entre 700°C y 900°C, y la temperatura de salida oscila entre 400°C y 800°C, más preferiblemente entre 400°C y 700°C.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos sirven para demostrar las propiedades ventajosas de los catalizadores de óxido de manganeso/zirconio en términos de actividad, selectividad y estabilidad hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua.

#### EJEMPLOS, proceso general

La composición de los catalizadores A-W de la presente invención, incluidos catalizadores comparativos, se listan en la Tabla 7. También se listan en la Tabla 7 los catalizadores A-H que contienen sólo iones de metales Mn y Zr, excepto por el K residual. Los catalizadores I y J se incluyen para fines comparativos. El catalizador I contiene Mg

y Zr, mientras que el catalizador J contiene Mn y Ti. Los catalizadores K-O contienen iones de Zr, Mn y otro metal formador de óxido, mientras que los catalizadores Q-V contienen Zr, Mn y Cu o Ag. Los catalizadores P y W son catalizadores comerciales para el desplazamiento de gas de agua, incluidos para fines comparativos.

- 5 A menos que se establezca de otro modo, en todos los ejemplos se utilizaron el siguiente proceso y los siguientes parámetros del proceso.

En un reactor tubular forrado de cobre (diámetro exterior 9,53 mm, diámetro interior 4,6 mm) embebido en una estufa de auto-ventilación, 1,00 g de catalizador se dispuso en una manera de lecho fijo. El catalizador cargado se encontraba en forma de granos con una fracción de tamaño de 0,71-0,85 mm. Gas seco y vapor de agua se mezclaron a una temperatura de 200°C y a la presión de reacción elegida antes de penetrar en el reactor. La presión de reacción era típicamente de 25 bar manométricos. Las dimensiones del reactor permitieron que el gas fuese adicionalmente calentado hasta la temperatura deseada antes de alcanzar el catalizador. La temperatura se controló externamente y se vigiló mediante un termopar en el reactor, desplazado del centro del lecho del catalizador. En una posición detrás de la zona del catalizador, el gas de salida se enfrió y se despresurizó hasta condiciones ambientales. El agua en el gas de salida se condensó en un contenedor separado, mientras que el gas seco remanente se analizó de forma continua en cuanto a CO y CO<sub>2</sub> por medio de un sensor de infrarrojos BINOS, vigilando así el efecto del catalizador sobre la composición del gas durante el calentamiento y enfriamiento. La temperatura del reactor se elevó a una tasa de 4°C min<sup>-1</sup> partiendo de aproximadamente 200°C hasta que se alcanzó una temperatura T<sub>retención</sub> de típicamente 500°C. Durante este período de calentamiento, el contenido de CO en el gas de salida seco (medido de forma continua por medio del aparato BINOS) se utilizó para obtener la conversión de CO como una función de la temperatura. El gas de salida seco se analizó regularmente mediante cromatografía de gases (CG) a la temperatura de retención, permitiendo la medición de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hidrocarburos superiores y Ar. Ar se utilizó como un patrón interno. Los equilibrios de masa (C, H y O) calculados sobre la base de los datos de la CG y el peso del agua condensada tenía una precisión de ± 5%.

El gas de alimentación seco se introdujo a una velocidad de típicamente 10,0 NI h<sup>-1</sup> con la composición 74,4% de H<sub>2</sub>, 12,6% de CO, 10,0% de CO<sub>2</sub>, 3,0% de Ar, mientras que el agua se alimentó a una velocidad de típicamente 4,25 g h<sup>-1</sup> correspondiente a una relación de vapor de agua/gas seco de 0,53 a 0,54.

El catalizador se dejó en corriente a la temperatura de retención durante 12-24 horas. Mientras que se encontraba en corriente, el reactor se enfrió hasta 200-300°C y se calentó de nuevo hasta T<sub>retención</sub> con el fin de medir la actividad del catalizador agotado. En algunos casos, el catalizador se enfrió y calentó de forma repetida.

- 35 Las Tablas 1-3 listan las conversiones de CO observadas para los diversos catalizadores a cuatro temperaturas diferentes. Está incluida en cada caso la conversión máxima según se dictamina por la composición en equilibrio.

### Ejemplo 1

- 40 El catalizador A se sometió a ensayo de acuerdo con el proceso general anterior.

Durante el primer período de calentamiento, la conversión de CO es de 6% a 400°C, con una conversión máxima de 79% a esa temperatura (en la Tabla 1, indicada como 6(79)). A 425°C, 450°C y 475°C se observó que la conversión (conversión en equilibrio) era de 11(79)%, 20(69)% y 30(63)%, respectivamente. La temperatura se estabilizó, y el gas efluente se analizó de forma regular mediante CG. El primer análisis por CG obtenido en el espacio de una hora a 500°C confirmó la composición en equilibrio del gas con respecto a H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, y no demostró formación de hidrocarburos alguna. Después de 19 horas en corriente, se encontró que la corriente de efluente seguía estando en equilibrio y estaba exenta de hidrocarburos. La temperatura se redujo a 220°C y luego se elevó de nuevo a una tasa de 4°C/min. Se encontró que la conversión era de 10(79)%, 21(79)%, 36(69)% y 49(63)%, respectivamente, a 400°C, 425°C, 450°C y 475°C.

### Ejemplos 2-6

- 55 Los catalizadores B, C, D, E y F se sometieron a ensayo de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se dan en la Tabla 1. También con estos catalizadores, la conversión en equilibrio se mantuvo a 500°C y no se observó formación alguna de hidrocarburos.

Estos ejemplos demuestran el efecto de la variación de la relación Mn/Zr. Al considerar tanto la actividad como la estabilidad, los catalizadores C y D son los más preferibles.

#### 5 **Ejemplos 7-10 (ejemplos comparativos)**

Los catalizadores G, H, I y J se sometieron a ensayo de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo 1, los resultados se dan en la Tabla 1.

10 El catalizador G es óxido de zirconio puro y el catalizador H es óxido de manganeso puro. El catalizador I es un óxido mixto de magnesio-zirconio con una relación Mg/Zr de 0,38; es decir, la misma composición que el catalizador C, pero con el manganeso sustituido por magnesio. De manera similar, el catalizador J es un óxido mixto de manganeso-titanio con una relación Mn/Ti de 0,38. Así, en este catalizador, el zirconio ha sido sustituido por titanio.

15 Es muy sorprendente encontrar que estos catalizadores comparativos tienen todos una muy pequeña actividad en comparación con el catalizador C y otros de los óxidos mixtos de Mn/Zr.

#### 20 **Ejemplo 11**

El catalizador E se sometió a ensayo de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto por la diferencia de que la  $T_{\text{retención}}$  era 650°C. Como era de esperar, las conversiones iniciales están muy próximas al ensayo previo (Ejemplo 5) de catalizador E; debiéndose la discrepancia a incertidumbres experimentales. Las conversiones después de 21 horas en corriente eran menores que las conversiones del Ejemplo 5 debido al mayor valor de  $T_{\text{retención}}$ .

#### 30 **Ejemplo 12**

El catalizador D se sometió a ensayo según se describe en el Ejemplo 1, excepto por la diferencia de que la presión total se varió entre 2 bar manométricos y 25 bar manométricos. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

Este ejemplo sirve para demostrar que estos catalizadores se pueden utilizar dentro de un amplio intervalo de presiones de trabajo.

#### 35 **Ejemplos 13-17**

Los catalizadores K, L, M, N y O contienen todos un promotor oxídico adicional, véase la Tabla 7. Los catalizadores se sometieron a ensayo según se describe en el Experimento 1. El catalizador K se calentó repetidamente hasta 500°C y se enfrió con el fin de medir la pérdida de actividad.

Los resultados se reseñan en la Tabla 2. Se observa que la pérdida relativa de actividad con el catalizador que envejece se puede mejorar tras la adición de promotores oxídicos tales como ytrio, niobio y otros.

#### 45 **Ejemplo 18**

El catalizador K se sometió a ensayo de la misma manera a la descrita en el Ejemplo 1, excepto por las diferencias siguientes. El catalizador, en una cantidad de 0,15 g, se mezcló con granos de alúmina sinterizada en una cantidad de 0,85 g de la misma fracción de tamaño que el catalizador. La superficie específica de la alúmina era 6 m<sup>2</sup>/g, y se encontró que la alúmina sola no tenía actividad mensurable alguna por debajo de 600°C. El flujo de gas seco era de 11 NI/h, mientras que la relación de vapor de agua /gas seco era de 0,35. El catalizador se calentó hasta una temperatura de 600°C a una presión de 3 bar absoluta y se mantuvo en corriente bajo estas condiciones durante 137 horas, al tiempo que se medía de forma regular la conversión de CO. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3.

55 La pérdida de actividad es sorprendentemente moderada, considerando la muy elevada temperatura. Además de

ello, la desactivación del catalizador parece detenerse después de aproximadamente 60 horas en corriente.

#### Ejemplo 19

- 5 Este ejemplo se llevó a cabo según se describe en el Ejemplo 18, con la diferencia de que la temperatura era 550°C.

#### Ejemplos 20-23

- 10 Estos ejemplos sirven para demostrar la muy alta selectividad de los catalizadores de óxidos mixtos de Mn-Zr para la catálisis de desplazamiento.

Los catalizadores D, E y B se sometieron a ensayo de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1, excepto por la variación de la relación de vapor de agua/gas seco y la temperatura de trabajo  $T_{\text{retención}}$ . Los Ejemplos 20 y 15 21 demuestran que la formación de metano después de un período de inducción se encuentra por debajo del límite de detección de 15 ppm. A estas temperaturas elevadas, la producción de metano es muy significativa con un catalizador de desplazamiento a alta temperatura basado en hierro, tradicional; véase el Ejemplo Comparativo C22.

- 20 En el Ejemplo 23 (véase la Tabla 4A), el catalizador B se somete a ensayo en un gas de síntesis seco a 500°C, 550°C y, finalmente, a 600°C, lo cual, para un catalizador normal basado en hierro daría como resultado una formación excesiva de hidrocarburos. Sin embargo, con el catalizador de Mn-Zr, la formación de hidrocarburos es muy baja, incluso bajo estas condiciones. Este ejemplo forma la base para el segundo uso posible de la presente invención, a saber, como un procedimiento para la producción de monóxido de carbono. Se encontró que la 25 conversión de CO<sub>2</sub> estaba próxima al equilibrio a las tres temperaturas.

#### Ejemplos 24-30

- 30 Estos ejemplos se llevaron a cabo según se describe en el Ejemplo 1. Los catalizadores Q-S contienen cobre en concentraciones variables en forma de un componente promotor metálico, mientras que los catalizadores T-V contienen plata.

Los resultados dados en la Tabla 5 demuestran claramente el efecto beneficioso de la adición de plata y, en particular, cobre a los catalizadores de Mn-Zr de la presente invención. No se observó formación alguna de metano 35 en ningún punto con los catalizadores Q-V.

#### Ejemplos 31-34

- 40 Estos ejemplos sirven para demostrar la tolerancia incrementada al oxígeno de un catalizador de óxido de Mn-Zr fomentado con Cu en comparación con un catalizador comercial de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura del tipo Cu-Zn-Al. Los experimentos se llevaron a cabo como sigue. La disposición del reactor era la misma que en los ejemplos previos. El reactor se cargó con 0,5 g de catalizador mezclado con 0,5 g de alúmina inerte de la misma fracción de tamaño de partícula. El reactor se presurizó con gas de síntesis hasta una presión total de 3 bar absolutos. El reactor se calentó hasta 150°C en gas de síntesis seco a razón de 10 NI/h. Después se 45 añadieron al gas del proceso 5,3 NI/h de vapor de agua. El reactor se calentó en corriente hasta una temperatura  $T_{\text{redox}}$  y se dejó durante una hora en corriente. Después de este proceso inicial, el catalizador se sometió a un cierto número de ciclos redox con exposición alternativa al aire-gas y gas de síntesis mediante el siguiente proceso. La corriente de gas del proceso se desconectó y se reemplazó por un flujo de 10 NI/h de aire seco durante 15 minutos. El aire se desconectó y se reemplazó por gas de síntesis (10,0 NI/h) y vapor de agua (5,3 NI/h), al tiempo que se 50 mantenía la temperatura en  $T_{\text{redox}}$ . La temperatura se hizo después descender hasta 280°C en el caso de catalizador S y hasta 200°C en el caso del catalizador comercial de óxido Cu-Zn-Al para la medición de la conversión de CO.

- Las actividades se listan en la Tabla 6 en forma de % de conversión de CO y conversión relativa de CO después 55 de cada uno de los ciclos redox.

Al comparar el Ejemplo 31 con el Ejemplo C33 resulta claro que el catalizador S de óxido de Mn-Zr fomentado con Cu tiene una actividad significativamente menor que el catalizador de óxido de Cu-Zn-Al, a pesar de que la temperatura de trabajo  $T_{redox}$  es 80°C mayor en el caso del catalizador de óxido de Mn-Zr fomentado con Cu que en el caso del catalizador de Cu-Zn-Al. Esta misma tendencia se observa cuando se compara el Ejemplo 32 con el Ejemplo C34.

5

**Tabla 1**

Actividad de catalizadores de MnO-ZrO <sub>2</sub> no fomentados y comparativos									
Ej.	Catalizador	P bar man.	T <sub>retención</sub> °C	Relación Mn/Zr	TOS horas	% conv a 400°C (%conv de CO máx)	% conv a 425°C (%conv de CO máx)	% conv a 450°C (%conv de CO máx)	% conv a 475°C (%conv de CO máx)
1	A	25	500	0,06	1	6(79)	11(74)	20(69)	30(63)
		25			20	10(79)	21(74)	36(69)	49(63)
2	B	25	500	0,19	1	27(76)	50(71)	60(66)	59(60)
		25			16	22(79)	37(74)	57(69)	62(64)
3	C	25	500	0,38	1	54(76)	64(71)	58(65)	58(60)
		25			19	34(76)	55(71)	60(65)	57(60)
4	D	25	500	0,44	1	56(76)	64(71)	65(65)	59(60)
		25			19	34(76)	50(71)	59(65)	58(60)
5	E	25	500	0,78	1	23(79)	42(74)	60(69)	62(63)
		25			16	16(79)	33(74)	50(69)	58(64)
6	F	25	500	2,58	1	31(79)	54(74)	63(69)	61(63)
		25			16	10(79)	22(74)	38(69)	54(64)
C7	G	25	500	0,00	1	4(76)	7(71)	11(66)	17(60)
		25			19	3(76)	5(71)	9(65)	14(60)
C8	H	25	500	1,00	1	15(76)	25(71)	41(65)	50(60)
		25			19	7(76)	19(71)	42(65)	46(60)
C9	I	25	500	Mg-Zr	1	4(76)	9(71)	17(65)	31(60)
		25			19	3(76)	7(71)	14(65)	25(60)
C10	J	25	500	Mn-Ti	1	12(76)	15(70)	16(65)	19(60)
		25			20	3(75)	5(70)	8(65)	11(59)
11	E	25	650	0,78	1	24(79)	44(74)	60(69)	62(64)
		25			21	7(79)	14(74)	24(69)	36(64)
12	D	2	500	0,44	1	23(76)	35(71)	44(65)	50(60)
		2			23	14(76)	26(71)	35(66)	44(60)
		25			26	37(76)	56(71)	56(65)	59(60)
		5			49	22(76)	37(71)	48(66)	53(60)
		15			56	33(76)	49(71)	57(65)	56(60)
		25	500		79	34(76)	53(71)	59(65)	57(60)

10

**Tabla 2**

Ej.	Catalizador	Promotores	Vapor de agua/gas seco	TOS horas	% conv a 400°C (%conv de CO máx)	% conv a 425°C (%conv de CO máx)	% conv a 450°C (%conv de CO máx)	% conv a 475°C (%conv de CO máx)
13	K	Y	0,53	1	47(76)	61(71)	62(65)	57(60)
			0,53	19	37(76)	54(71)	59(65)	55(60)
			0,53	37	28(76)	47(71)	56(66)	55(60)
			0,53	68	30(76)	49(71)	56(65)	55(60)



			0,53	92	28(76)	48(71)	56(65)	56(60)
			0,53	112	27(76)	46(71)	55(65)	56(60)
14	L	Fe	0,53	1	45(76)	59(71)	61(65)	58(60)
			0,53	15	34(76)	51(71)	59(65)	57(60)
15	M	Nb	0,53	1	27(75)	40(70)	51(65)	49(65)
			0,53	39	26(76)	41(70)	51(65)	55(59)
16	N	Cr	0,53	1	51(75)	62(70)	62(65)	58(60)
			0,53	20	37(75)	51(71)	59(65)	58(59)
17	O	Li	0,53	1	45(76)	60(71)	62(65)	58(60)
			0,53	19	18(76)	32(71)	47(65)	53(60)

**Tabla 3**

Actividad del catalizador K a alta temperatura, bajo contenido en vapor de agua, alta GHSV y baja presión					
Ej	Catalizador	Vapor de agua/gas seco	T <sub>retención</sub> (°C)	TOS horas	% Conv a T <sub>retención</sub> (% conv máx CO)
18	K	0,35	600	5	35(35)
		0,35	600	11	34(35)
		0,35	600	17	34(35)
		0,35	600	23	33(35)
		0,35	600	29	32(35)
		0,35	600	59	30(35)
		0,35	600	89	29(35)
		0,35	600	99	29(35)
		0,35	600	101	30(35)
		0,35	600	113	29(35)
		0,35	600	125	29(35)
		0,35	600	129	28(35)
19	K	0,35	600	137	29(35)
		0,35	550	3	35(42)
		0,35	550	6	33(42)
		0,35	550	18	30(42)
		0,35	550	38	28(52)
		0,35	550	74	27(42)

**Tabla 4**

5

Variación del contenido en vapor de agua										
Ej.	Catalizador	P bar man.	T <sub>retención</sub> °C	Vapor de agua/gas seco	TOS horas	% conv a 400°C (%conv de CO máx)	% conv a 425°C (%conv de CO máx)	% conv a 450°C (%conv de CO máx)	% conv a 475°C (%conv de CO máx)	ppm de metano a T <sub>retención</sub>
20	D	25	500	0,30	1	36(59)	43(53)	43(46)	39(40)	< 15
					19	28(60)	40(53)	43(46)	39(40)	< 15
21	E	25	650	0,54	4	24(79)	44(74)	60(69)	62(69)	210
					21	24(79)	14(74)	24(69)	36(64)	< 15
C22	P	25	650	0,34	1	54(59)	53(53)	46(46)	39(39)	35000

NM = No medido

Tabla 4A

Ej.	Catalizador	P bar man.	T <sub>retención</sub> °C	Vapor de agua/gas seco	TOS horas	% CO a T <sub>retención</sub>	% CO <sub>2</sub> a T <sub>retención</sub>	% conv CO <sub>2</sub> a T <sub>retención</sub> (%conv de CO <sub>2</sub> máx)	ppm de metano a T <sub>retención</sub>	ppm de etano a T <sub>retención</sub>
23	B	25	500	0	1	16,55	5,62	44(45)	100	0
	B	25	550	0	2	17,29	5,02	50(52)	290	20
	B	25	600	0	4	17,81	4,45	56(59)	990	120

Tabla 5

Ej.	Catalizador	Promotor (%)	Vapor de agua/gas seco	Flujo de gas seco (NI/h)	Cantidad de cat. (g)	T <sub>retención</sub> °C	TOS horas	% conv a 350°C (%conv de CO máx)	% conv a 375°C (%conv de CO máx)	% conv a 400°C (%conv de CO máx)
24	Q	1,1% de Cu	0,54	10	1	500	1	74(89)	77(85)	76(81)
			0,54	10		500	19	12(88)	21(85)	34(81)
25	Q		0,54	10	1	400	1	68(88)	74(85)	75(80)
			0,54	10		400	19	60(88)	68(85)	71(80)
26	R	3,7% de Cu	0,53	10	1	400	1	85(88)	82(85)	78(80)
			0,54	10		400	19	85(88)	82(85)	78(80)
27	S	7,8% de Cu	0,53	10	1	400	1	85(88)	82(85)	78(80)
			0,54	10		400	19	85(88)	82(85)	78(80)
28	S	7,8% de Cu	0,53	10	1	400	1	86(88)	82(85)	79(80)
			0,53	10		400	17	85(88)	82(85)	78(80)
			0,53	10		400	89	83(88)	82(85)	77(80)
			0,53	10		400	113	79(88)	81(85)	78(80)
			0,53	10		400	137	75(88)	76(85)	75(80)
29	T	1,2% de Ag	0,53	10	1	400	1	14(88)	23(85)	38(80)
			0,53	10		400	19	13(88)	23(85)	38(81)
30	U	4,0% de Ag	0,53	10	1	400	1	21(88)	32(85)	46(80)
			0,53	10		400	19	21(88)	32(85)	44(81)
31	V	8,3% de Ag	0,53	10	1	400	1	27(88)	41(85)	55(81)
			0,53	10		400	19	27(88)	39(85)	52(80)
			0,53	10		400	37	22(88)	32(85)	45(80)

5

Tabla 6

Actividad de catalizadores fomentados con Cu después de exposición al aire							
Ej	Catalizador	Promotor (%)	T <sub>redox</sub> °C	Nº de ciclos redox	% conv de CO a 200°C (%conv de CO máx)	% conv de CO a 280°C (%conv de CO máx)	Conversión relativa de CO
32	S	Cu (7,8)	280	1	-	78(93)	100
			280	2	-	73(93)	94
			280	3	-	72(93)	92
			280	4	-	69(93)	88
33	S	Cu (7,8)	350	1	-	85(93)	100
			350	2	-	64(93)	75
			350	3	-	61(93)	72
			350	4	-	56(93)	66
C34	W	Cu/Zn/Al	200	1	83(98)	-	100

ES 2 381 105 T3

			200	2	70(98)	-	84
			200	3	63(98)	-	76
			200	4	61(98)	-	73
C35	W	Cu/Zn/Al	300	1	82(98)	-	100
			300	2	59(98)	-	72
			300	3	52(98)	-	63
			300	4	47(98)	-	57
			300	5	44(98)	-	54

Tabla 7

Composiciones de catalizadores							
Catalizador	% de Mn	% de Zr	M'	% de M'		Álcali	% de álcali
A	2,5	68,8	-	-		K	< 0,01
B	6,8	60,5	-	-		K	NM
C	12,6	54,9	-	-		K	0,09
D	14,4	53,8	-	-		K	0,01
E	21,1	44,8	-	-		K	NM
F	41,0	26,4	-	-		K	0,01
G	-	71,5	-	-		K	NM
H	67,5	-	-	-		K	NM
I	-	60,6	Mg	6,2		K	0,19
J	12,1	-	Ti	44,5		K	NM
K	11,8	52,3	Y	2,3		K	0,09
L	13,0	45,1	Fe	2,7		K	0,13
M	11,6	50,7	Nb	7,4		K	0,04
N	11,1	53,5	Cr	2,9		K	NM
O	12,0	55,2	-	-		Li	0,60
P	Catalizador comercial de Fe/Cr/Cu para DGA a alta temperatura						
Q	14,9	45,6	Cu	1,1	K	0,09	
R	11,9	48,3	Cu	3,7	K	0,02	
S	12,4	44,4	Cu	7,8	K	0,21	
T	13,1	47,1	Ag	1,2	K	0,21	
U	13,0	45,8	Ag	4,0	K	0,60	
V	12,1	43,2	Ag	8,3	K	0,69	
W	Catalizador comercial de Cu/Zn/Al para DGA a baja temperatura						

NM = No medido

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un procedimiento para el tratamiento de gas de síntesis para aumentar el contenido en hidrógeno o monóxido de carbono en el gas, que comprende la etapa de poner en contacto el gas de síntesis con un catalizador que comprende óxidos de manganeso y zirconio, metales que están presentes en el catalizador en una relación molar de Mn/Zr entre 0,05 y 5,00, constituyendo los óxidos al menos el 50% en peso del catalizador en su forma reducida.
- 10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende, además, un componente metálico seleccionado de cobre, plata, oro, paladio y platino y/u óxidos de metales seleccionados de óxidos de metales de transición de los Grupos 3 a 8 de la Tabla Periódica y los lantánidos.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el componente metálico es cobre.
- 15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que los óxidos de metales se seleccionan de óxidos de ytrio, titanio, vanadio, niobio, cromo, hierro, cerio, lantánidos y sus mezclas.
- 20 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador está en forma de una capa delgada soportada sobre un cuerpo geométrico colocado en el al menos parte de un recorrido a través del cual es transportado el gas de síntesis.
- 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se encuentra en forma de una capa delgada soportada sobre al menos parte de la pared interna de un recorrido a través del cual es transportado el gas de síntesis.
- 25 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se encuentra en forma de gránulos, productos extrudidos, comprimidos, monolitos y cuerpos geométricos.
- 30 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas de síntesis es una corriente de efluente seleccionada de reformado con vapor de agua catalítico de hidrocarburos, reformado con vapor de agua autotérmico de hidrocarburos, reformado con vapor de agua secundario de hidrocarburos, gasificación de hidrocarburos, gasificación de carbón o tratamiento del combustible para la producción de energía.