(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 392 985**

(51) Int. CI.:

B01J 23/89 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
C01B 3/58 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06771524 .3**
(96) Fecha de presentación: **30.05.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1885492**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

(54) Título: **Catalizador de oxidación selectiva que contiene platino, cobre y hierro para eliminar el monoxido de carbono de un gas rico en hidrógeno**

(30) Prioridad:

01.06.2005 US 142580

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:

17.12.2012

(73) Titular/es:

BASF CATALYSTS LLC (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US

(72) Inventor/es:

SHORE, LAWRENCE y
FARRAUTO, ROBERT, J.

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Catalizador de oxidación selectiva que contiene platino, cobre y hierro para eliminar el monóxido de carbono de un gas rico en hidrógeno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la preparación de un material catalítico para su uso en la oxidación selectiva de monóxido de carbono, a elementos de catalizador que comprenden tales materiales y a sus condiciones de uso. La invención encuentra utilidad en la preparación de flujos de gas que contienen hidrógeno para su uso en pilas de combustible, que generan energía por la oxidación del hidrógeno.

Antecedentes de la invención

Una estrategia conocida para el uso de pilas de combustible implica la generación de hidrógeno a partir de combustibles carbonosos. Generalmente, este procedimiento implica someter el combustible a desulfuración, reformación con vapor y reacciones de desplazamiento de gas de agua a alta y baja temperatura. El flujo de gas resultante comprende cantidades significativas de hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y aproximadamente un 0,5% de monóxido de carbono (CO). La cantidad anteriormente mencionada de CO es superior a la deseada para los fines de pilas de combustible, ya que se sabe que el CO envenena el catalizador para la reacción de la pila de combustible. Por tanto es necesario eliminar parte o todo el CO, por ejemplo, por oxidación a CO_2, sin eliminar el H_2 necesario para alimentar la célula de combustible. El CO debe eliminarse o reducirse hasta un máximo de aproximadamente 10 ppm. En un procedimiento de la técnica anterior conocido con el nombre comercial SELECTOXO™, se extrae el CO del producto de las reacciones de desplazamiento de gas de agua en un procedimiento de oxidación catalítica selectiva que evita la oxidación del H_2. El catalizador comercial SELECTOXO™ implicado comprende del 0,3 al 0,5% de platino y el 0,03% de hierro dispersados en gránulos o pastillas de soporte de alúmina por impregnación húmeda de la alúmina con una solución de sales de platino y hierro. El material del catalizador SELECTOXO™ se secaba a una temperatura no superior a125ºC porque se esperaba utilizar el catalizador a temperaturas no superiores a 125ºC y que una temperatura de secado mayor afectase perjudicialmente al platino. Las pastillas de alúmina catalizada se montan por lo general en un lecho a través del cual se hace fluir el flujo de alimentación.

Como se desvela en el documento de cesión común U.S. 6.559.094, puede conseguirse la actividad catalítica superior para la oxidación selectiva de monóxido de carbono utilizando un catalizador que comprende platino y hierro que se han impregnado sobre un material de soporte o monolito que a continuación se secaba y se calcinaba en condiciones de oxidación, por ejemplo, al aire, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200ºC y 300ºC. La técnica anterior no reconocía la ventaja de la utilización de materiales calcinados en este intervalo para los procedimientos de oxidación selectiva descritos en ese documento. La invención como se desvela en ese documento se refiere también a un procedimiento para la preparación de un catalizador y material catalítico y a los productos del procedimiento. El procedimiento comprende humedecer un material de soporte tal como alúmina (o un monolito de tal material) con platino y hierro en solución y calcinar el material o monolito humedecido en condiciones de oxidación, por ejemplo, al aire, a temperaturas en el intervalo comprendido entre 200ºC y hasta, pero sin incluir, 300ºC. La carga de platino en el material de soporte debe estar en el intervalo comprendido entre aproximadamente el 3 y el 7 por ciento en peso, preferentemente aproximadamente el 5 por ciento en peso. La carga de hierro es aproximadamente proporcional a la carga de platino hasta aproximadamente el seis por ciento de la misma, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre aproximadamente el 0,1 y el 0,6 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,3 por ciento en peso. Cargas del 3 al 5 por ciento en peso de platino y del 0,3 por ciento en peso de hierro en la alúmina en polvo corresponden al contenido de platino y hierro en la capa superficial de los catalizadores SELECTOXO™ de la técnica anterior descritos anteriormente. Las cargas globales del 0,3 al 0,5 por ciento en peso de platino y del 0,03 por ciento en peso de hierro indicadas anteriormente con relación a los catalizadores SELECTOXO™ reflejan el hecho de que las pastillas SELECTOXO™ contienen en su interior cantidades considerables de alúmina que están prácticamente libres de especies catalíticas y que no tienen un contacto significativo con los gases del flujo de alimentación.

La bibliografía está repleta de otros catalizadores para la oxidación selectiva, pero pocos son robustos en un entorno de vapor. George Avgouropoulos y col., Catalysis Letters, 73, 33, 2001, mostraban un catalizador de trabajo para la oxidación preferencial (PROX) en base a cobre y cerio, con una temperatura de operación por encima de los 140ºC en presencia de un 10% de vapor. La temperatura elevada es necesaria para permitir que el cobre se reduzca y se vuelva activo.

Mitsubishi Gas (patente U.S. Nº 6.548.034) desvela el uso de Pt con cobre, así como Pt con Mn, Ni o Co, para un catalizador PROX que se aplica a las pilas de combustible. Un factor limitante en la reducción de la concentración de CO es la medida de la actividad inversa de desplazamiento de gas de agua del catalizador. La reacción normal de desplazamiento de gas de agua es:

$$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$$

La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, rWGS, para la reacción que va en la dirección opuesta es:

$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$

en la que se produce gas CO venenoso. La patente de Mitsubishi Gas establece que la mezcla de cobre y platino no presenta la actividad inversa de desplazamiento de gas de agua, comúnmente asociada con catalizadores que contienen Pt en una mezcla de gases que contienen H_2 y CO_2 por debajo de 160ºC. Sin embargo, se piensa que los datos de la patente no apoyan una conclusión de este tipo.

El documento WO 2005/070537A se publicó el 4 de agosto de 2005 y en él se describe un procedimiento para la preparación de un catalizador libre de cromo que comprende Cu y por lo menos un segundo metal en forma metálica o de óxido. Los catalizadores se utilizan para la hidrogenación/hidrogenólisis de ácidos grasos y ésteres grasos. El segundo metal puede ser Zn, Fe, Ni o Co.

En el documento WO 2004/058634 se describe una composición de catalizador para promover la reacción de desplazamiento de gas de agua. El catalizador puede seleccionarse de entre una amplia gama de compuestos metálicos.

En el documento US 2003/175562 A1 se describe un catalizador y un procedimiento para tratar los gases de escape generados por motores de combustión interna. El catalizador puede contener hasta un 0,5% en peso de platino, así como hierro y cobre.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial, como se establece en la reivindicación 1, y un procedimiento para oxidar preferencialmente el monóxido de carbono en un flujo de gas que contiene monóxido de carbono, hidrógeno y oxígeno, como se establece en la reivindicación 7.

Las características preferentes de la presente invención se exponen en las reivindicaciones 2 a 6 y 8 a 9.

La presente invención proporciona un catalizador de oxidación preferencial (PROX) adecuado para su uso en la aplicación PROX en pilas de combustible añadiendo hierro y cobre a un catalizador que contiene Pt. Se ha descubierto que un catalizador de este tipo es superior a un catalizador de Pt similar que sólo tiene hierro o cobre. Las mejoras descubiertas utilizando el catalizador de la presente invención incluyen una reducción de las cantidades de CO generadas mediante el desplazamiento inverso de gas de agua cuando el hierro y el cobre se impregnan conjuntamente en comparación con el catalizador que contiene sólo cobre o hierro añadido al Pt. Además, la rWGS se controla tanto cinética como termodinámicamente de manera que el catalizador que contiene Fe y Cu puede utilizarse tanto a una mayor temperatura como a una menor velocidad espacial que el catalizador comparativo (Pt con Cu y sin Fe). La combinación de hierro y cobre con platino da como resultado la ampliación de la ventana operativa a una menor temperatura. Esto resulta especialmente evidente a medida que aumenta la velocidad en el espacio operativo. El resultado de esto es la capacidad para operar el catalizador a una temperatura que no es posible cuando sólo se añade cobre a un catalizador PROX que contiene Pt.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt y un 8% de Cu que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada.
La figura 2 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt y un 8% de Cu que muestra la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 3 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt y un 1% de Fe que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada.
La figura 4 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt y un 1% de Fe que muestra la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 5 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 0,25% de Fe que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada.
La figura 6 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 0,25% de Fe que muestra la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 7 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 1% de Fe que muestra el CO y O_2 a la salida de frente a la T de entrada.
La figura 8 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 1% de Fe que muestra la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 9 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y Fe al 1,5% que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada.
La figura 10 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y Fe al 1,5% que muestra la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 11 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 1% de Fe en la que el Cu y el Fe se añadieron en una sola impregnación y que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada.
La figura 12 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 1% de Fe en la que el Cu y el Fe se añadieron en una sola impregnación y que muestra

la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 13 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 0,1% de Fe que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada.
La figura 14 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX con un 2% de Pt, un 8% de Cu y un 0,1% de Fe que muestra la WGS inversa del CO a la salida frente a la T de entrada.
La figura 15 es una representación gráfica de la actividad utilizando un catalizador PROX de Cu/Pt con y sin un 1% de Fe que muestra el CO y O_2 a la salida frente a la T de entrada a una velocidad espacial de 27 k/h.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere al uso de catalizadores concretos útiles para la oxidación selectiva de monóxido de carbono a un gas que contiene oxígeno e hidrógeno, a un procedimiento de preparación de dichos catalizadores y a los productos del procedimiento. La oxidación preferencial o selectiva del monóxido de carbono en un flujo de gas que contiene una cantidad significativa de hidrógeno resulta necesaria en diversos procedimientos, por ejemplo, para eliminar le monóxido de carbono del flujo de gas efluente de las reacciones de desplazamiento de gas de agua a alta y baja temperatura para producir un flujo de alimentación de la pila de combustible. Tales flujos de gas contienen por lo general por lo menos un 5 por ciento, preferentemente por lo menos un 10%, más preferentemente por lo menos un 20%, de hidrógeno en peso y aproximadamente un 0,5% de CO. El flujo de gas para la desplazamiento de gas de agua está por lo general en contacto con un material catalítico preparado de acuerdo con la presente invención a una temperatura de procedimiento inferior a aproximadamente 200ºC, a menudo a temperatura baja o ambiente, por ejemplo, 125ºC, o inferior. La cantidad de CO en el flujo de gas se reduce no más de aproximadamente un 0,001 por ciento en moles, preferentemente a menos de 3 partes por millón (ppm). Por consiguiente, la velocidad de conversión del CO debe ser de por lo menos de aproximadamente el 95%, preferentemente por lo menos aproximadamente el 98%.

Puede conseguirse un catalizador mejorado para la oxidación preferencial (PROX) que tenga una actividad catalítica superior para la oxidación selectiva de monóxido de carbono utilizando un catalizador que comprenda platino, cobre y hierro que se han impregnado sobre un material de soporte que a continuación se seca y se calcina en condiciones de oxidación, por ejemplo, al aire, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200ºC y 800ºC. El rendimiento de este catalizador es superior a un catalizador de Pt similar hecho añadiendo sólo cobre o hierro. La técnica anterior no reconoce la ventaja de la utilización de este catalizador de tres componentes para los procedimientos de oxidación selectiva descritos en el presente documento. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de un catalizador y material catalítico y a los productos del procedimiento.

Los materiales catalíticos descritos en el presente documento se recubren sobre sustratos portadores que pueden comprender una capa de anclaje como se describe en el presente documento para adherir el material catalítico al portador. Además, la presente invención se refiere al uso novedoso de un elemento de catalizador que comprende un impregnador de material catalítico aplicado a los monolitos de flujo, por ejemplo, a los monolitos tipo panal y/o monolitos de espuma de metal. El uso de tales monolitos proporciona al material catalítico una mayor estabilidad mecánica que los lechos de pastillas o gránulos utilizados en la técnica anterior.

Se prepara un material catalítico de acuerdo con un aspecto de la presente invención dispersando compuestos y/o complejos de platino, cobre y hierro sobre un material de soporte relativamente inerte. Como se utiliza en el presente documento, el término "compuesto", como en "compuesto de platino", "compuesto de cobre," o "compuesto de hierro" significa cualquier compuesto, complejo o similar de platino, cobre o hierro que, tras la calcinación o tras el uso del catalizador, se descompone o se convierte en una forma catalíticamente activa, que es a menudo, pero no necesariamente, un óxido. Los compuestos o complejos pueden estar disueltos o suspendidos en cualquier líquido que vaya a empapar o impregnar el material de soporte, y que sea capaz de ser eliminado del catalizador por volatilización o descomposición tras el calentamiento y/o la aplicación de vacío. Generalmente, tanto desde el punto de vista económico como del medioambiental, resultan preferentes las soluciones acuosas de los compuestos o complejos solubles. Por ejemplo, compuestos de platino solubles en agua adecuados son el ácido cloroplatínico y el hidróxido de platino solubilizado con amina; los compuestos de cobre solubles en agua incluyen $CuCl_2$, $Cu(SO_4)$, $Cu(NO_3)_2$; los compuestos de hierro solubles en agua adecuados incluyen $FeCl_2$, $FeCl_3$, Fe_2 $(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$. La solución de especies catalíticas se impregnan en los poros de las partículas de soporte a granel del catalizador, es decir, las partículas de soporte se humedecen con la solución, y el material humedecido o impregnado se seca y se calcina sujeto a las limitaciones de temperatura establecidas en el presente documento, para eliminar el líquido y unir el metal del grupo del platino, el cobre, y el hierro sobre el material soporte. El humedecimiento del material de soporte con una solución de un metal del grupo del platino y con soluciones de cobre y hierro puede comprender humedecer el material de soporte con una solución que contiene por lo menos dos de los compuestos de platino, cobre y hierro o con soluciones distintas, una que contiene un compuesto de platino, una que contiene un compuesto de cobre, y una que contiene un compuesto de hierro. A continuación, el soporte humedecido se seca y se calcina y el metal del grupo del platino disuelto, el cobre, y los compuestos de hierro se convierten así en formas catalíticamente activas. Puede adoptarse un planteamiento análogo para incorporar otros componentes en el material catalítico. En formas de realización concretas, la solución contiene iones bivalentes de platino. Por ejemplo, la solución puede contener $Pt^{II}(H_3)_4Cl_2$ y puede no reducirse antes de la calcinación.

Los materiales de soporte adecuados para el componente catalítico incluyen alúmina, sílice, titania, sílice-alúmina,

aluminosilicatos, óxido de aluminio-circonio, óxido de aluminio-cromo, etc. Tales materiales pueden proporcionarse en diversas formas, pero preferentemente se utiliza un material de soporte en una forma particulada de elevada área superficial. Por ejemplo, se prefiere gamma-alúmina más que alfa-alúmina. El material de soporte y por lo tanto el material catalítico resultante se utilizan por lo general en forma particulada con partículas en el intervalo de tamaño micrométrico, por ejemplo, de 10 a 20 micrómetros de diámetro, de manera que puedan conformarse en una suspensión que se aplica como un impregnador sobre un elemento portador.

La carga de platino en un material de soporte particulado debe estar en el intervalo comprendido entre aproximadamente el 1 y el 5 por ciento en peso, preferentemente entre aproximadamente el 1 y el 3 por ciento en peso. La carga de cobre debe ser de entre aproximadamente el 2 y el 12 por ciento en peso, y preferentemente entre el 4 y el 8 por ciento en peso. La carga de hierro será de entre aproximadamente el 0,1 y el 2 por ciento en peso, y preferentemente entre aproximadamente el 0,2 y el 1 por ciento en peso. Los metales pueden impregnarse sobre el soporte secuencialmente o impregnarse conjuntamente dos o más metales por lo general en forma de complejos o sales de metales solubles en agua. Se ha descubierto que la incorporación de hierro con posterioridad a la incorporación del platino y del cobre en el soporte produce buenos resultados.

En formas de realización opcionales pero preferentes, el material catalítico preparado de acuerdo con la presente invención se aplica como una capa delgada, por ejemplo, como un impregnador, sobre un elemento portador de elevada área superficial, que se cree que mejora el contacto entre el flujo de gas y las especies catalíticas. Un elemento portador de elevada área superficial define numerosas aberturas, poros, canales o características estructurales similares que hacen que el líquido y/o el gas fluyan a través del mismo de manera turbulenta o básicamente no laminar y dan al sustrato una elevada área superficial por volumen global de la trayectoria de flujo del fluido a través del sustrato, por ejemplo, características que crean una zona de transferencia de masa alta para el fluido en su interior. Pueden proporcionarse sustratos abiertos en una variedad de formas y configuraciones, incluyendo los monolitos de tipo panal, malla tejida o no tejida, fibras enrolladas, estructuras tridimensionales de tipo retícula o reticuladas o espumadas, etc. Para la fase gaseosa, es decir, las reacciones en fase fluida, un portador adecuado tiene por lo general una pluralidad de pasos de flujo de fluido que se extienden a través del mismo desde una cara del portador hasta otra para un flujo de fluido a través del mismo. Opcionalmente, puede aplicarse al sustrato portador una capa de unión o capa de grabado antes de recubrir el material catalítico sobre el portador. La capa de grabado, que puede comprender un polvo de óxido inorgánico refractario, ayuda a que el impregnador catalítico se adhiera al sustrato portador y resulta particularmente útil para adherir el impregnador a una superficie de metal lisa. La capa de grabado puede comprender opcionalmente el mismo material utilizado como material de soporte de un material catalítico particulado. Sin embargo, puede no ser necesaria una capa de grabado si la superficie del sustrato es rugosa (por ejemplo, si está pulverizada térmicamente sobre el sustrato como se describe más adelante) o si se adhiere bien al material catalítico. Por ejemplo, una capa de grabado sería opcional para su uso en un monolito cerámico tipo panal sobre el que se va a aplicar un material catalítico que comprende un material de soporte de alúmina, ya que se espera que la alúmina se adhiera bien al material cerámico. Análogamente, cuando el portador comprende un sustrato de metal de aluminio, el sustrato de aluminio puede calcinarse al aire antes de aplicar sobre el mismo el material catalítico, para producir en la superficie una capa de alúmina a la que se adherirá el material catalítico.

En una configuración de portador convencional que se utiliza comúnmente para reacciones en fase gaseosa y se conoce como un monolito tipo "panal", los pasos son por lo general básicamente (aunque no necesariamente) rectos desde una cara de entrada hasta una cara de salida del portador y están definidos por unas paredes en las que está recubierto el material catalítico de manera que los gases que fluyen a través de los pasos entren en contacto con el material catalítico. Los pasos de flujo del elemento portador puede ser canales de pared delgada que pueden tener una sección transversal de cualquier forma y tamaño adecuados tal como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, oval o circular. Tales estructuras pueden contener de aproximadamente 9,3 a aproximadamente 15,5 (de aproximadamente 60 a aproximadamente 1.000) o más aberturas de entrada de gas ("células") por centímetro cuadrado de sección transversal ("cpscm") (pulgada cuadrada de sección transversal ("cpsi"), más generalmente de 31 a 93 cpscm (200 a 600 cpsi). Un monolito portador tipo panal de este tipo puede construirse a partir de sustratos metálicos de diversas maneras, tales como, por ejemplo, colocando una lámina de metal corrugado sobre una lámina de metal plana y enrollando las dos láminas juntas alrededor de un mandril. De manera alternativa, pueden estar hechos de cualquier material refractario adecuado tal como cordierita, cordierita-alfa-alúmina, nitruro de silicio, mullita de circonio, espodumeno, alúmina-sílice-magnesia, silicato de circonio, silimanita, silicatos de magnesio, óxido de circonio, petalita, alfa-alúmina y alúminosilicatos. Por lo general, tales materiales son extruidos en una configuración de panal y a continuación, calcinados, formando así unos pasos definidos por paredes celulares interiores lisas y una "piel" o superficie exterior lisa.

La espuma de metal puede proporcionar una especie de sustrato abierto para su uso en la presente invención. Los procedimientos para fabricar espuma de metal son conocidos en la técnica, como queda demostrado en la patente de EE.UU Nº 3.111.396. Se ha sugerido en la técnica el uso de espuma de metal como portador de un material catalítico. Descrito resumidamente, un sustrato de espuma de metal puede estar formado por un procedimiento de colada en el que se llena un molde con una mezcla de polvo de metal y gránulos de un material fungible desechable. Se sinterizan el manguito y la mezcla de gránulos desechables-polvo de metal en el mismo. El polvo de metal forma una matriz porosa alrededor de los gránulos desechables, que se queman. A continuación, el sustrato de espuma de metal resultante se retira del molde para el acabado. La espuma de metal puede caracterizarse de diversas

maneras, algunas de las cuales se relacionan con las propiedades de la matriz orgánica inicial sobre la que se coloca el metal. Algunas características de los sustratos de espuma de metal reconocidos en la técnica incluyen el tamaño celular, la densidad, el volumen libre, y el área superficial específica. Por ejemplo, el área superficial puede ser 1.500 veces mayor que la de un sustrato sólido con las mismas dimensiones que el sustrato espumado. Los sustratos de espuma de metal útiles como portadores para los elementos de catalizador pueden tener diámetros celulares medios en el intervalo comprendido entre 0,5 y 5 mm, y pueden tener un volumen libre de aproximadamente el 80 al 98%, por ejemplo, del 3 al 15 por ciento del volumen ocupado por el sustrato espumado puede constituir metal. La porosidad del sustrato puede variar entre 1,18 y 31,5 ppcm (3 a 80 ppi), por ejemplo, de 1,18 a 11,81 ppcm (3 a 30 ppi) o de 1,18 a 3,14 ppcm (3 a 10 ppi) o, de manera alternativa, de 3,99 a 31,5 ppcm (10 a 80 ppi). En el intervalo ilustrativo de 3,94 a 31,5 ppcm (10 a 80 ppi), otras características tales como las células por centímetro cuadrado-pulgada cuadrada puede oscilar entre 15,5 y 992 (100 y 6.400) y el diámetro aproximado de la banda puede variar de 0,0254 cm a 0,010 cm (0,01 pulgadas a 0,004 pulgadas). Tales espumas pueden tener estructuras reticuladas de células abiertas, en base a un precursor de banda reticulado/interconectado. Por lo general tienen áreas superficiales que aumentan con la porosidad en el intervalo comprendido entre aproximadamente 24.720 metros cuadrados por metro cúbico de espuma (m^2/m^3) a aproximadamente 3,94 ppcm y 141.259 m^2/m^3 o aproximadamente 23,62 ppcm (700 metros cuadrados por pie cúbico de espuma (m^2/ft^3) a aproximadamente 10 ppi y 4.000 m^2/ft^3 a aproximadamente 60 ppi), etc. Otros sustratos adecuados de espuma de metal tienen áreas superficiales que oscilan entre aproximadamente 7.062,9 metros cuadrados por metro cúbico de espuma de metal (ft^2/ft^3) a aproximadamente 3,94 ppcm y aproximadamente 67.098 m^2/m^3 a aproximadamente 31,5 ppcm (200 pies cuadrados por pie cúbico de espuma de metal (ft^2/ft^3) a aproximadamente 10 ppi y aproximadamente 1.900 ft^2/ft^3 a aproximadamente 80 ppi). Un sustrato de este tipo tiene un peso específico de 500 g/m^2 en un espesor de aproximadamente 1,6 +/-0,2 milímetros con una porosidad de 43,3 ppcm (110 ppi). Pueden tener densidades de volumen en el intervalo comprendido entre 0,1 y 0,3 gramos por centímetro cúbico (g/cc). Las láminas de espuma de metal pueden enrollarse, ponerse en capas, etc., para construir un sustrato de cualquier dimensión deseada. La espuma de níquel adecuada con la que puede practicarse la presente invención está disponible en el mercado en láminas extruidas de aproximadamente 1,6 milímetros (mm) de espesor. Puede tener unas resistencias a la tracción de por lo menos 3 kilogramos por centímetro cuadrado (kg/cm^2) en la dirección de la máquina y del 9 por ciento en dirección transversal. En espesores de 1,3 a 2,5 mm, puede tener unos pesos específicos en el intervalo comprendido entre 350 y 1.000 g/m^2 y un tamaño de poro de 23,62 a 43,30 poros por centímetro lineal (ppcm) (60 a 110 poros por pulgada lineal (ppi)). Un material concreto tiene un peso específico de 500 g/m^2 y 31,50 ppcm (80 ppi).

Un sustrato adecuado de espuma de metal para su uso con la presente invención tendrá una densidad de aproximadamente el 6 por ciento. Los sustratos de espuma de metal pueden formarse a partir de una variedad de metales, que incluyen hierro, titanio, tántalo, tungsteno, metales nobles, metales comunes sinterizables tales como cobre, níquel, bronce, etc., aluminio, circonio, etc., y combinaciones y aleaciones de los mismos tales como acero, acero inoxidable, Hastalloy, Ni/Cr, Inconel (níquel/cromo/hierro) y Monel (níquel/cobre).

La espuma de acero inoxidable es una buena alternativa de bajo costo a los sustratos en forma de placa y a las espumas de aleación más caras, como Fecralloy (FeCrAl).

El área superficial específica para las espumas de metal puras es igual a aproximadamente 0,01 a 0,1 m^2/g, pero esto no es suficiente para producir catalizadores activos para la mayoría de los procedimientos catalíticos que tienen lugar en la región cinética. Por ello se recomienda aumentar el área superficial específica por deposición directa sobre la espuma de metal de gamma-alúmina que tiene un área superficial de 20 a 50 m^2/g, aunque pueden utilizarse espumas de metal de menor área superficial en procedimientos de difusión externa a alta temperatura. La presente invención ilustra, en cambio, la pulverización térmica tal como la pulverización por arco eléctrico de una capa de anclaje de metal que comprende preferentemente aluminuro de níquel sobre el sustrato de espuma de metal.

Puede proporcionarse otra especie de sustrato abierto mediante una malla metálica tejida o no tejida. Puede formarse un sustrato de malla metálica tejida para su uso con la presente invención en cualquier tejedura adecuada, por ejemplo, plana, espigada, tejido holandés plano, tejido holandés espigado, ganchillo, etc. Está malla metálica está disponible comúnmente en tejedurías que dejan de aproximadamente del 18 al 78 por ciento de área abierta, más generalmente, de aproximadamente el 30 al 70 por ciento de área abierta. "Área abierta" se conoce en la técnica como una medida del área total de la malla que es espacio abierto. Los recuentos de malla (el número de aberturas en un centímetro (pulgada) lineal) para tales materiales varía de 0,787 por cm por 0,787 por cm (0,787 x 0,787) a 250 x 250 (dos por pulgada por dos por pulgada (2 x 2) a 635 x 635). La malla puede tejerse de hilos que comprenden aluminio, latón, bronce, cobre, níquel, acero inoxidable, titanio, etc., y combinaciones y aleaciones de los mismos. Una malla metálica no tejida que puede utilizarse como sustrato abierto de acuerdo con la presente invención puede estar hecha de los mismos materiales que la malla tejida. Un sustrato de malla metálica puede comprender una o más capas de malla metálica unidas entre sí mediante soldadura por aleación, soldadura por fusión o cualquier otro procedimiento adecuado.

Cualquier sustrato de metal utilizado como monolito portador en la práctica de la presente invención puede opcionalmente recubrirse previamente con una capa de unión de alúmina u otro óxido inorgánico refractario antes de depositar sobre el mismo el material catalítico. Como alternativa a la capa de unión, u opcionalmente además de

ella, el monolito de metal puede calcinarse al aire para producir una capa superficial de óxido de metal antes de depositar sobre el mismo el material catalítico. El empleo de una capa de unión y la calcinación previa del sustrato de metal ayudan a mejorar la adherencia del material catalítico al monolito.

El uso de elementos de catalizador que comprenden material catalítico depositado sobre los monolitos portadores con tales densidades de poro o de célula altas como se ha descrito anteriormente permite el uso de lechos o elementos de catalizador más pequeños de lo que era posible anteriormente. En otras palabras, se necesita menos volumen o espacio físico para un elemento de catalizador de densidad de poro alta o de densidad de célula alta del que se necesitaba para un lecho de catalizador granular o en pastillas que alcanza el mismo grado de actividad catalítica.

Los procedimientos para aplicar un impregnador catalítico sobre sustratos portadores, que incluyen los sustratos abiertos y los sustratos densos, son bien conocidos en la técnica.

Cuando las especies catalíticas se depositan sobre un portador, especialmente sobre un sustrato abierto, las cantidades de especies catalíticas y otros componentes del material catalítico se presentan a menudo en base a los gramos por volumen, por ejemplo, kg/m^3 (gramos por pie cúbico (g/ft^3)) para los componentes de metal del grupo del platino y g/cm^3 (gramos por centímetro cúbico ($g/pulg^3$)) para el material de soporte y para el material catalítico en su conjunto, ya que estas medidas acomodan diferentes configuraciones de paso de flujo de gas en portadores diferentes. En las formas de realización típicas, la carga de material catalítico en un sustrato portador abierto de flujo continuo para el uso de acuerdo con la presente invención puede estar en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,061 y 0,183 g/cm^3 (1 a 3 $g/pulg^3$) del material catalítico estando el platino, cobre, hierro y componentes en el mismo de acuerdo a sus porcentajes relativos en peso como se ha descrito anteriormente. El elemento de catalizador acabado puede montarse en un receptáculo metálico que define una entrada de gas y una salida de gas y que facilita el flujo del flujo de alimentación en contacto con el catalizador.

A diferencia de un sustrato abierto, un sustrato denso (o sustrato de baja área superficial), tal como una placa, tubo, lámina y similares, sobre el que también puede depositarse el material catalítico de la invención, tiene un área superficial relativamente pequeña por volumen global de la trayectoria de flujo a través del sustrato, independientemente de si está perforado o no, y no altera sustancialmente el flujo laminar a través del mismo.

La invención no se limita a la utilización de materiales de soporte en polvo, es decir, particulados, o materiales catalíticos en polvo o particulados. Las especies catalíticas platino, cobre y hierro pueden dispersarse sobre diversas formas de materiales de soporte distintos de los materiales de soporte particulados, que incluyen, por ejemplo, material granulado como se ha descrito anteriormente para el catalizador SELECTOXO™, o directamente sobre un monolito portador de flujo, por ejemplo, un monolito formado de alúmina u otro material refractario mencionado anteriormente. Por consiguiente, puede prepararse un material catalítico por dispersión de las especies catalíticas platino, cobre y hierro sobre, por ejemplo, material de soporte granulado tal como alúmina granulada (es decir, pastillas de alúmina). De manera alternativa, las especies catalíticas pueden dispersarse sobre un monolito para producir un elemento de catalizador mediante diversos procedimientos, por ejemplo, pulverizando una solución de los compuestos de las especies catalíticas sobre el monolito o sumergiendo el monolito en la solución. (Estas técnicas también pueden utilizarse para dispersar las especies catalíticas sobre materiales de soporte particulados). A continuación, se calcina el monolito humedecido.

Como resultado de la utilización del catalizador de tres componentes mejorado, la magnitud de la concentración de CO generada por desplazamiento inverso de gas de agua, rWGS, disminuye cuando se añaden al platino hierro y cobre en comparación con el catalizador que contiene sólo cobre o hierro añadido al platino. La rWGS se controla tanto cinética como termodinámicamente. De esta manera, el catalizador de Pt que contienen Fe y Cu puede utilizarse tanto a una mayor temperatura como a una menor velocidad espacial que las de un ejemplo comparativo en el que el catalizador tiene Pt con Cu y sin Fe.

Además, la combinación de la adición de hierro y cobre al catalizador de platino da como resultado la ampliación de la ventana operativa a temperaturas menores. Esto resulta particularmente evidente a medida que aumenta la velocidad espacial operativa. El resultado de esto es la capacidad para operar el catalizador a una temperatura que no es posible cuando sólo se añade cobre a un impregnador de Pt.

Habiendo descrito los aspectos básicos de la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar las formas de realización específicas de la misma.

Ejemplo 1 (comparativo)

Se preparó un catalizador monolítico utilizando un impregnador que contenía cobre y platino. Se impregnó polvo de alúmina con un complejo de platino estabilizado con amina para alcanzar una concentración de un 2% de Pt (p/p), y se fijó el platino añadiendo ácido acético. La alúmina se secó, y a continuación se impregnó utilizando solución de nitrato de cobre suficiente para proporcionar una concentración de cobre del 8% (p/p). La alúmina se volvió a secar y se calcinó a 500ºC. A continuación, se trituró la alúmina en un molino de bolas con agua hasta que el 90% de las partículas tuvieron un tamaño < 10 µm. La suspensión, que contenía aproximadamente un 30% de sólidos, se aplicó a un monolito cilíndrico de cordierita (62 cpscm, 7,62 cm de longitud y 1,90 cm de anchura (400 cpsi, 3 pulgadas de

longitud y ¾ pulgadas de anchura)).

La ganancia en seco esperada fue de 0,122 g/cm^3 (2 g/pulg^3).

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto porque el polvo de impregnador se impregnó por tercera vez utilizando una solución de nitrato férrico, el catalizador se volvió a secar y se calcinó a 300ºC. Las muestras se realizaron con hierro al 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 y 1,5% (p/p).

Ejemplo 3 (comparativo)

Para fines de comparación, se preparó un catalizador que contenía hierro y platino siguiendo los procedimientos del Ejemplo 1. Se impregnó polvo de alúmina con un complejo de platino estabilizado con amina para alcanzar una concentración de un 2% de Pt (p/p), y se fijó el platino añadiendo ácido acético. La alúmina se secó, y a continuación se impregnó utilizando una solución de nitrato férrico para proporcionar una concentración de hierro del 1% (p/p). La alúmina se volvió a secar y se calcinó a 300ºC. A continuación, se trituró en un molino de bolas con agua hasta que el 90% de las partículas tuvieron un tamaño < 10 µm. La suspensión, que contenía aproximadamente un 30% de sólidos, se aplicó a un monolito cilíndrico de cordierita (62 cpscm, 7,62 cm de longitud y 1,90 cm de anchura (400 cpsi, 3" de longitud y ¾" de anchura)). La ganancia en seco esperada fue de 0,122 g/cm^3 (2 g/pulg^3).

Ejemplo 4

El catalizador descrito en el Ejemplo 1 se hizo de la misma manera, excepto porque se añadió nitrato de hierro suficiente para proporcionar una concentración final del 1% junto con el nitrato de cobre durante la impregnación del polvo de impregnador. Como en el Ejemplo 1, el catalizador se secó, a continuación se calcinó a 500ºC. En lugar de impregnación secuencial, esta muestra es un ejemplo de impregnación conjunta.

Ejemplo 5

Éste describe el procedimiento de ensayo. Se montó el núcleo del catalizador en un tubo de cuarzo y se colocó en un reactor. Se controló la temperatura de entrada del catalizador utilizando un horno de cucharón. Se trató el catalizador a 120ºC durante por lo menos cuatro horas utilizando un reformado que contenía (en seco) un 50% de H_2, un 15% de CO_2, un 0,3% de CO, un 0,48% de O_2 y equilibrio de nitrógeno. El vapor se inyectó en el reformado al 25% v/v La velocidad espacial se estableció en 10 k/hr. A continuación, se redujo la temperatura de entrada del catalizador a 90ºC durante un período de cuatro horas. A continuación, se devolvió la temperatura a los 120ºC, y se ajustó el flujo de manera que la velocidad espacial fuese 20 k/hr. Se redujo de nuevo la temperatura a 90ºC durante cuatro horas. Se repitieron los dos ciclos excepto porque se detuvo el flujo de CO y se consiguió una disminución de la temperatura en dos horas. Se utilizaron los dos últimos ciclos para cuantificar la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

La figura 1 muestra el CO a la salida para 10 y 20 k/hr para el catalizador con un 8% de cobre y un 2% de platino (Ejemplo 1). También se muestra el O_2 a la salida a 20 k/hr. La figura 2 muestra los datos la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente para el 8% de Cu, 2% de catalizador de Pt/alúmina.

Ejemplo 6

Este experimento comparativo repite las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 5 utilizando un catalizador que contiene un 2% de platino y un 1% de hierro (Ejemplo 3). En la figura 3 se muestran los resultados para el CO residual (y el O_2 a 20 k/hr), y la figura 4 muestra la magnitud de la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente.

Ejemplo 7

Se repitieron las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 5. El experimento se realizó utilizando el catalizador que contenía un 8% de cobre y un 0,25% de hierro con un 2% de platino (Ejemplo 2). En la figura 5 se muestran los resultados para el CO residual (y el O_2 a 20 k/hr). La figura 6 muestra la magnitud de la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente.

Ejemplo 8

Se repitieron las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 5. El experimento se realizó utilizando el catalizador que contenía un 1% de hierro con un 2% de platino y un 8% de cobre (Ejemplo 2). En la figura 7 se muestran los resultados para el CO residual (y el O_2 a 20 k/hr). La figura 8 muestra la magnitud de la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente.

Ejemplo 9

Se repitieron las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 5. El experimento se realizó utilizando el

catalizador que contenía un 1,5% de hierro con un 2% de platino y un 8% de cobre (Ejemplo 2). En la figura 9 se muestran los resultados para el CO residual (y el O_2 a 20 k/hr). La figura 10 muestra la magnitud de la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente.

Ejemplo 10

Se repitieron las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 5. El experimento se realizó utilizando el catalizador que contenía un 1% de hierro con un 2% de platino y un 8% de cobre, en el que los dos metales de base se añaden en una sola impregnación (Ejemplo 4). En la figura 11 se muestran los resultados para el CO residual (y el O_2 a 20 k/hr). La figura 12 muestra la magnitud de la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente.

Ejemplo 11

Se repitieron las condiciones experimentales descritas en el Ejemplo 5. El experimento se realizó utilizando el catalizador que contenía un 0,1% de hierro con un 2% de platino y un 8% de cobre (Ejemplo 2). En la figura 13 se muestran los resultados para el CO residual (y el O_2 a 20 k/hr). La figura 14 muestra la magnitud de la WGS inversa a 10 y 20 k/hr, respectivamente.

Ejemplo 12

Se comparó el catalizador con un 2% de Pt y un 8% de Cu (Ejemplo 1), operando a 27 k/hr, con el catalizador que también contenía un 1% de Fe (Ejemplo 2). Los datos se recogieron para el CO y O_2 a la salida como una función de la temperatura de entrada. Los resultados se muestran en la figura 15.

Las figuras ilustran las ventajas que se obtienen al incorporar hierro en un catalizador PROX que contiene Pt y Cu sobre un soporte. Las principales ventajas son la reducción de la magnitud de la actividad inversa de gas de agua intrínseca y el "colapso" de la dependencia de la WGS inversa de la velocidad espacial. Esto se demuestra comparando la figura 2, el caso de base sin Fe, con las figuras 6, 8 y 10, que muestran las ppm de CO a al salida para el catalizador de Pt/Cu con el 0,25%, el 1% y el 1,5% de Fe añadido, respectivamente. Sin embargo, la figura 14 muestra que el cambio en la actividad WGS inversa es mínimo al 0,1% de hierro añadido. En cambio, la figura 4 muestra la relativamente alta actividad de la WGS inversa para el mismo nivel de Pt con un 1% de Fe añadido. Esto demuestra que los resultados obtenidos al añadir hierro al Pt/cobre no se prevén en base al comportamiento del hierro con platino en ausencia de cobre.

La actividad PROX del catalizador resulta crucial. Las ppm de CO a la salida para el ejemplo de Pt/Cu, que se muestra en la figura 1, es similar a los resultados para las figuras 5 y 7, en las que los catalizadores incluyen un 0,25% y un 1% de Fe añadido, respectivamente. Se obtuvieron resultados ligeramente más pobres al 1,5% de Fe añadido, que se muestran en la figura 9. Además, en la figura 11 se muestran resultados ligeramente más pobres, donde el hierro se añade al mismo tiempo en combinación con el cobre. A partir de los datos, el intervalo de concentración preferente de Fe es del 0,25% al 1%, y el hierro se añade preferentemente en una etapa discreta distinta de la del Cu.

Otro parámetro de comparación es el consumo de oxígeno añadido. En todos los casos, se consumió el oxígeno añadido a una velocidad espacial de 10 k/hr. Sin embargo, cuando los ciclos fueron a una velocidad espacial de 20 k/hr, el oxígeno añadido comenzó a mostrar cierta penetración. Se demostró que la temperatura de penetración se relacionaba con la cantidad de hierro añadido. La Tabla 1 muestra la relación del inicio de la penetración de O_2 con hierro añadido.

TABLA 1

Efecto de la fabricación y la composición del catalizador sobre la penetración de oxígeno no consumido		
Descripción de la muestra	Inicio de la penetración de O_2, ºC	Figura
2% de Pt, 8% de Cu	97	1
2% de Pt, 8% de Cu, 0,1% de Fe	95	13
2% de Pt, 8% de Cu, 0,25% de Fe	<90	5
2% de Pt, 8% de Cu, 1% de Fe	<90	7
2% de Pt, 8% de Cu, 1,5% de Fe	95	9
2% de Pt, 1% de Fe	115	3
Impregnación conjunta de 2% de Pt, 8% de Cu, 1% de Fe	100	11

A partir de la Tabla 1 puede observarse que el consumo completo de oxígeno se consigue a una temperatura de < 90ºC cuando se añade hierro secuencialmente del 0,25% al 1% en las figuras 5 y 7. Al 0,1% y al 1,5% de Fe la penetración de O_2 se observa a 95ºC en las figuras 13 y 9. De esta manera, en el nivel más alto de Fe del 1,5% de Fe y en el nivel más bajo de Fe del 0,1% de Fe no se obtiene la temperatura de operación más baja. Por otro lado, para el catalizador de Pt/Cu libre de hierro de la figura 1, la penetración de O_2 se produce a una temperatura mayor de 97ºC, y el catalizador con Fe y Cu impregnado conjuntamente de la figura 11 presenta el O_2 sin reaccionar a una temperatura mayor de 100ºC. Por lo tanto, el procedimiento recomendado es el uso de un catalizador con impregnación secuencial de hierro y cobre y con Fe añadido aproximadamente del 0,25 al 1%.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial que comprende un soporte impregnado con los metales catalíticos platino, cobre, y hierro, en el que dicho platino está presente en el soporte en una cantidad del 1 al 5% en peso, dicho cobre está presente en el soporte en una cantidad del 2 al 12% en peso, y dicho hierro está presente en el soporte en una cantidad del 0,10 al 2% en peso.

2. Un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial según la reivindicación 1 en el que dicho platino está presente en una cantidad del 1 al 3%, dicho cobre está presente en una cantidad del 4 al 8%, y dicho hierro está presente en el soporte en una cantidad del 0,2 al 1,0% en peso.

3. Un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial según la reivindicación 1 en el que dicho platino está presente en una cantidad de aproximadamente el 2%, dicho cobre está presente en una cantidad de aproximadamente el 8%, y dicho hierro está presente en una cantidad del 0,10 al 1,5% en peso.

4. Un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial según la reivindicación 3 en el que dicho hierro está presente en una cantidad del 0,25 al 1% en peso.

5. Un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial según la reivindicación 1 en el que dicho soporte es particulado.

6. Un catalizador adecuado como catalizador de oxidación preferencial según la reivindicación 5 en el que dicho soporte impregnado se aplica como un impregnador sobre un monolito de flujo.

7. Un procedimiento de oxidación preferencial de monóxido de carbono en un flujo de gas que contiene monóxido de carbono, hidrógeno y oxígeno, que comprende poner en contacto el flujo de gas con un catalizador que comprende una mezcla de platino, cobre y hierro, en el que dicho platino está presente en el soporte en una cantidad del 1 al 5% en peso, dicho cobre está presente en el soporte en una cantidad del 2 al 12% en peso, y dicho hierro está presente en el soporte en una cantidad del 0,10 al 2% en peso.

8. El procedimiento según la reivindicación 7 en el que dicha mezcla está impregnada sobre un soporte poroso.

9. El procedimiento según la reivindicación 8 en el que dicho soporte comprende un monolito de flujo.

Fig. 1

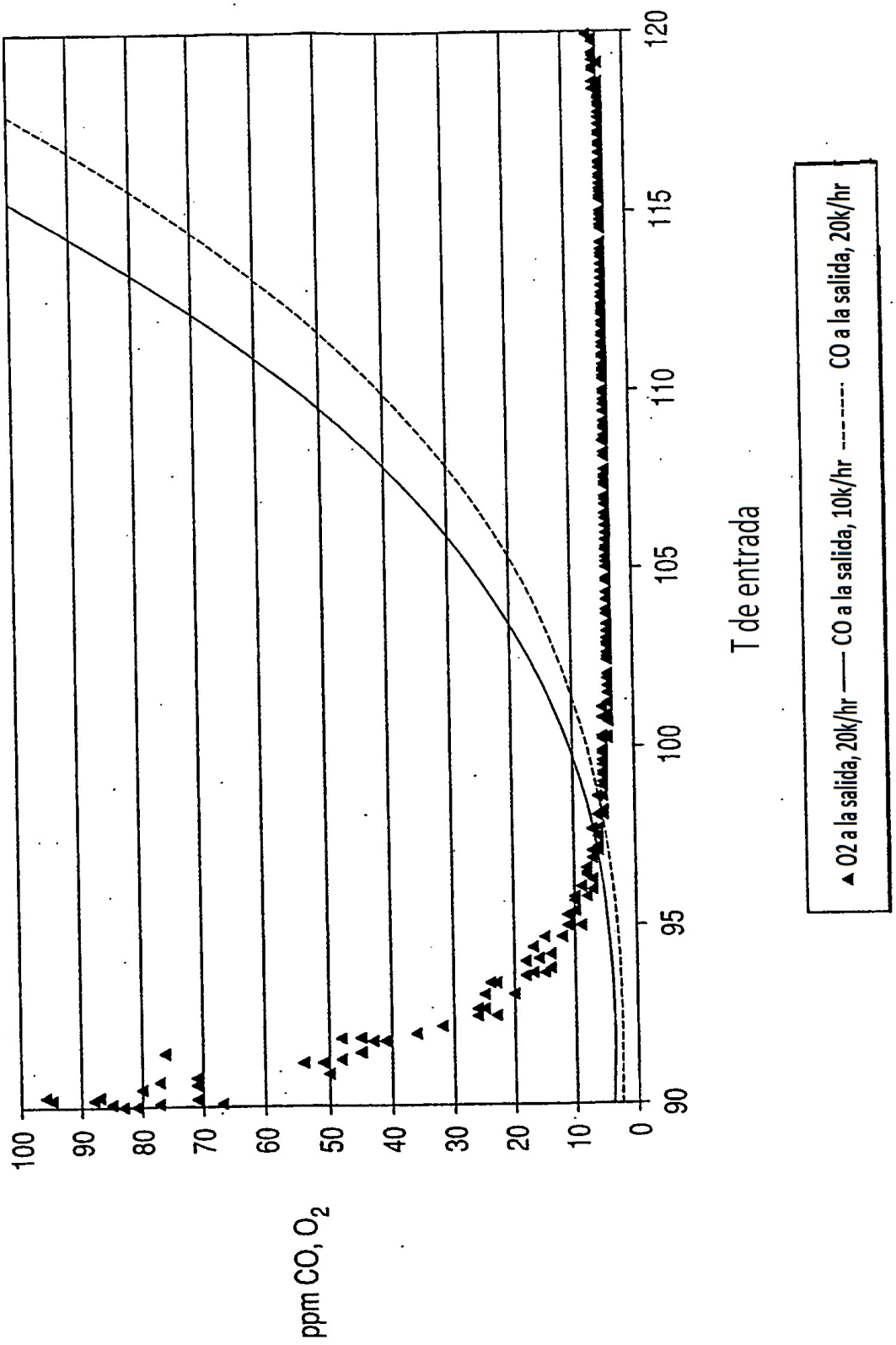

ppm CO, O2
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
▲ O2 a la salida, 20k/hr
CO a la salida, 10k/hr
CO a la salida, 20k/hr

Fig. 2

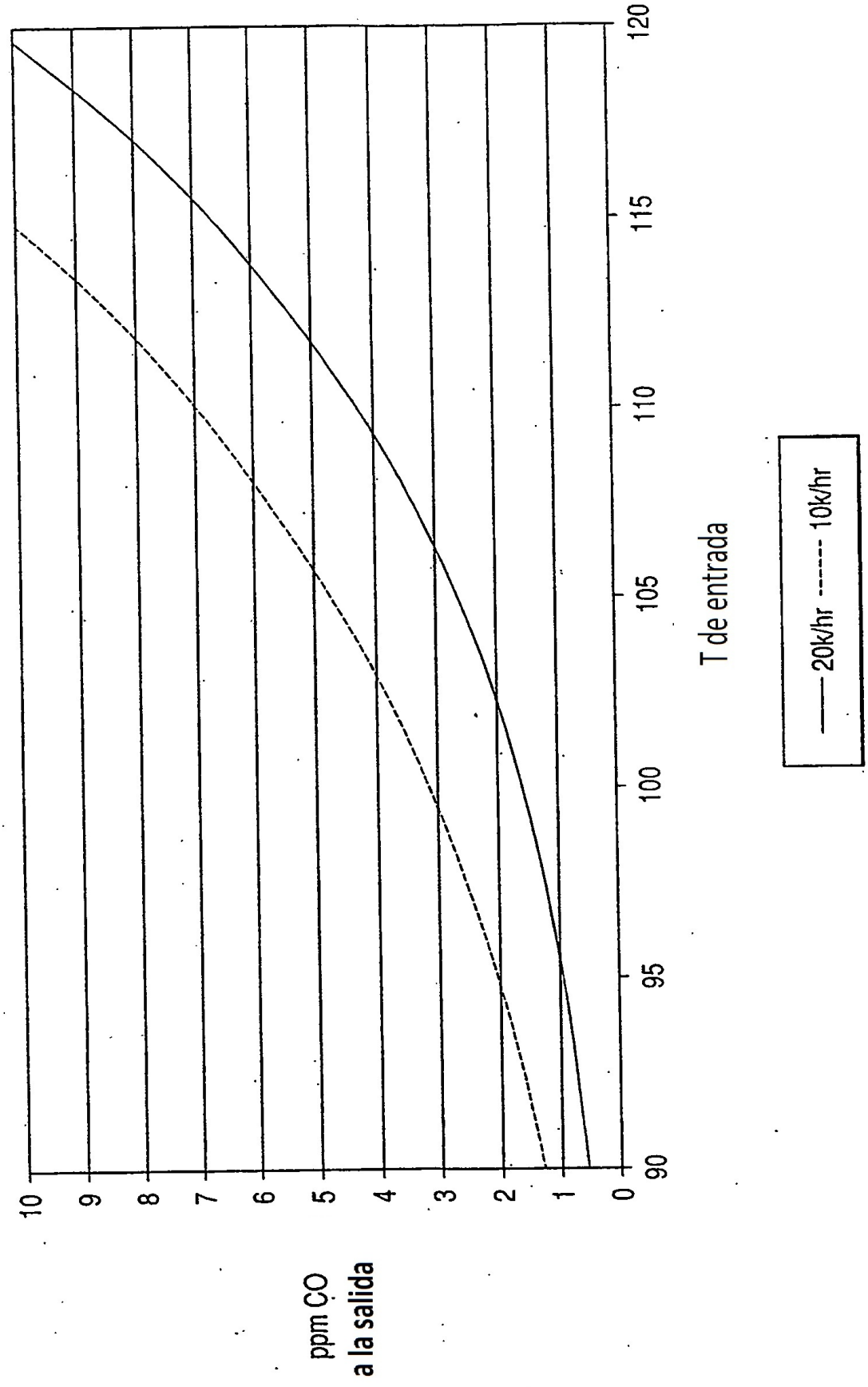

ppm CO
a la salida
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
20k/hr
10k/hr

Fig. 3

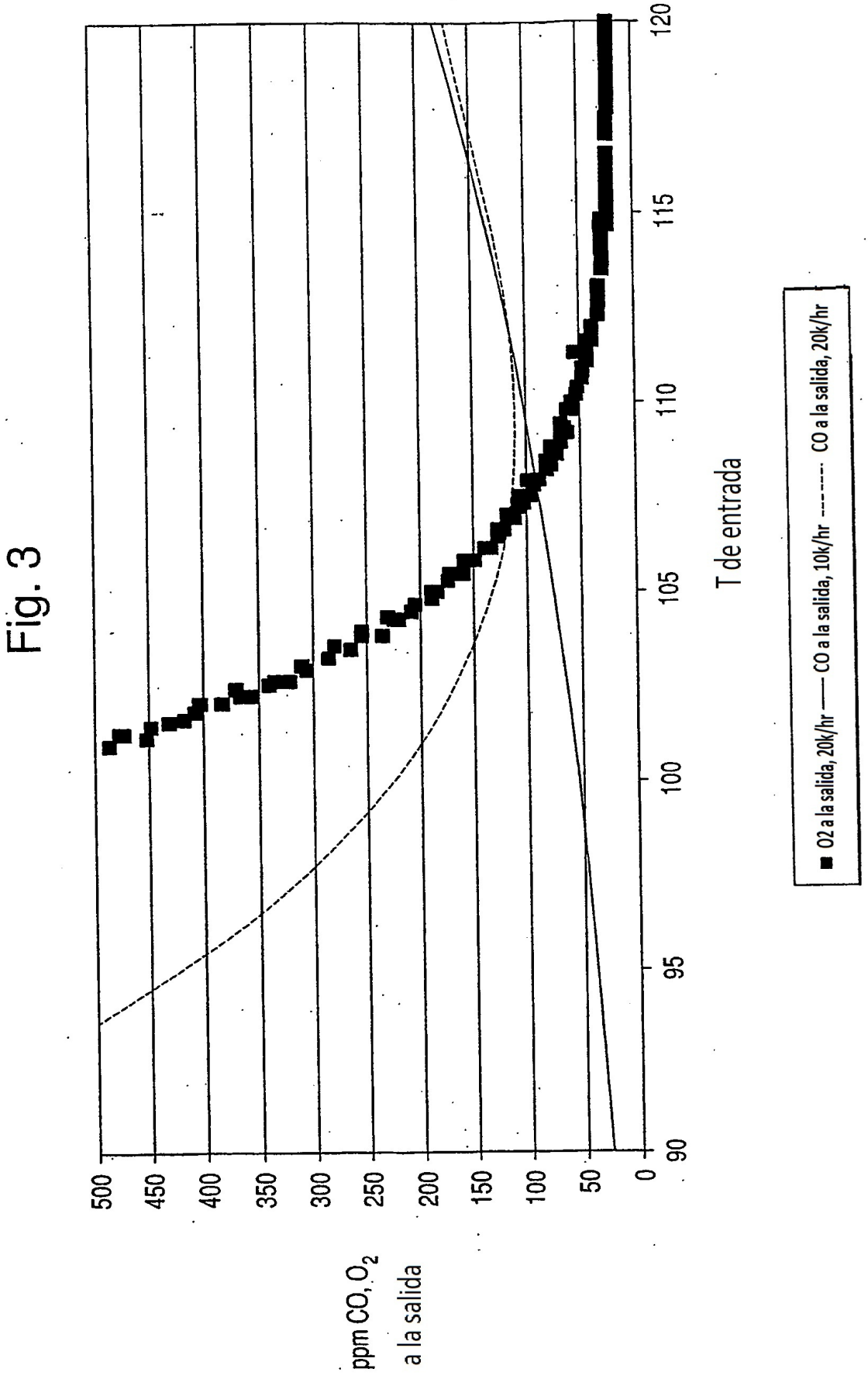

ppm CO, O_2 a la salida
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
O2 a la salida, 20k/hr
CO a la salida, 10k/hr
CO a la salida, 20k/hr

Fig. 4

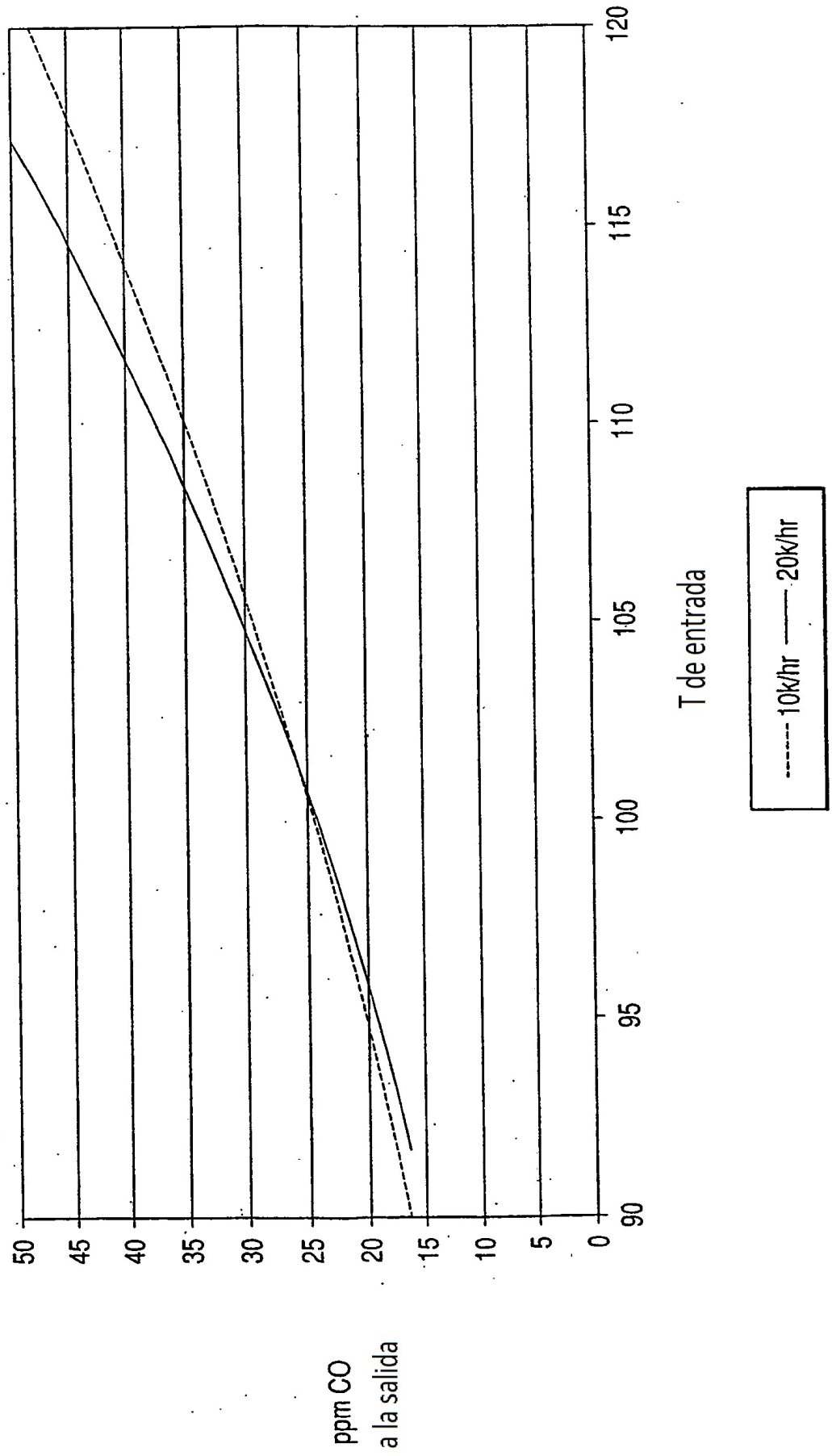

ppm CO
a la salida
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
10k/hr
20k/hr

Fig. 5

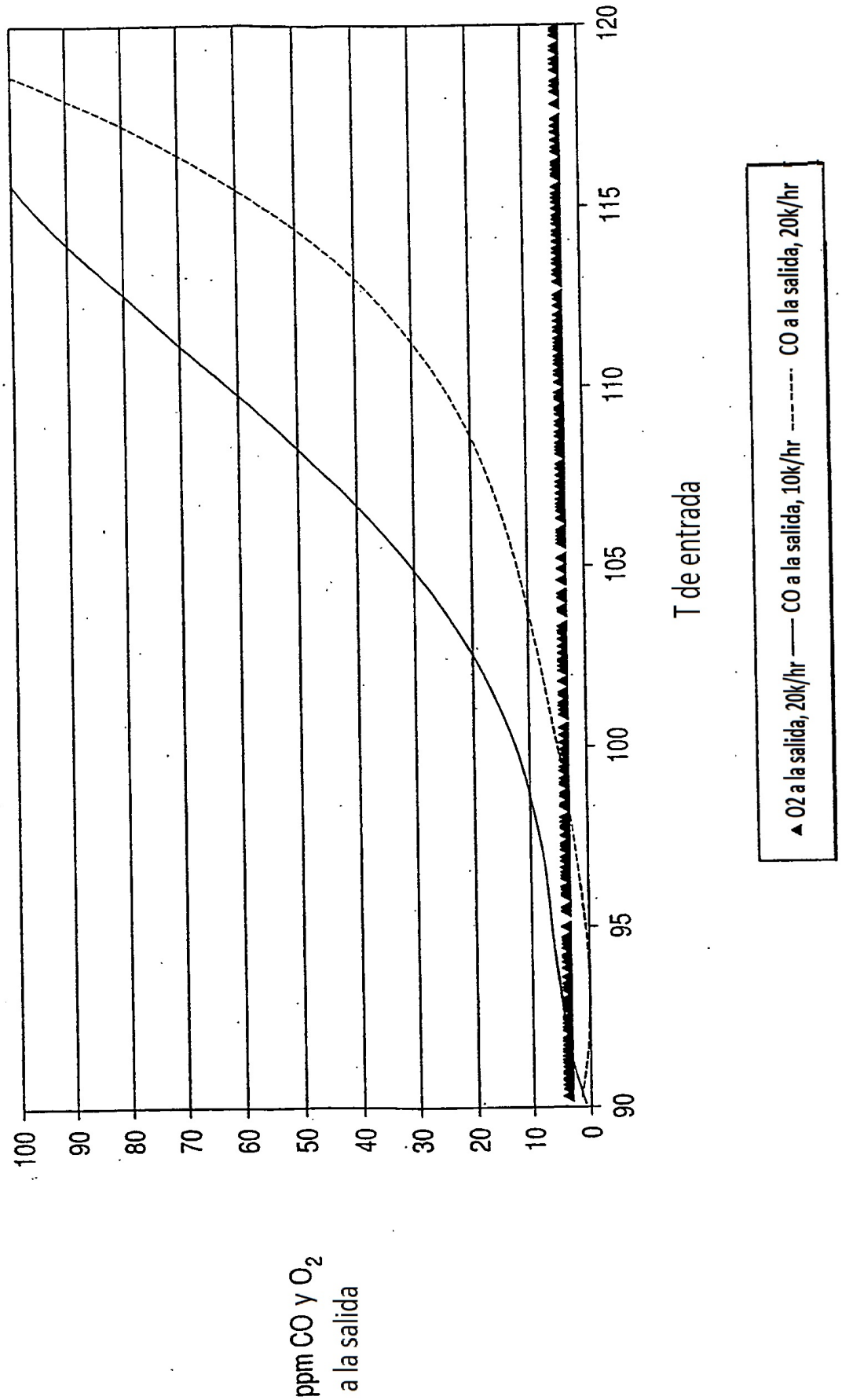

ppm CO y O_2 a la salida
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
▲ O2 a la salida, 20k/hr —— CO a la salida, 10k/hr ------ CO a la salida, 20k/hr

Fig. 6

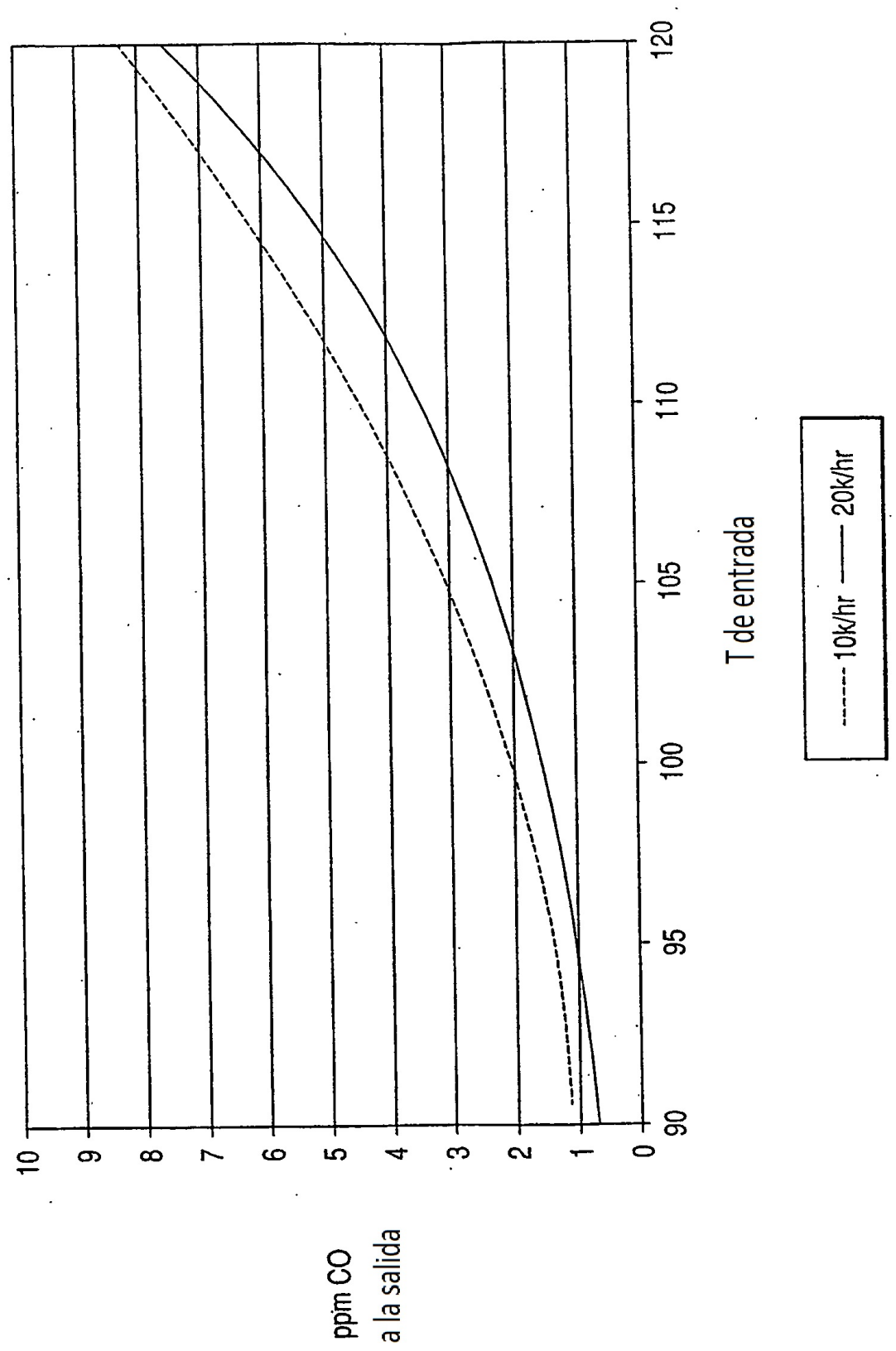

ppm CO
a la salida
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
10k/hr
20k/hr

Fig. 7

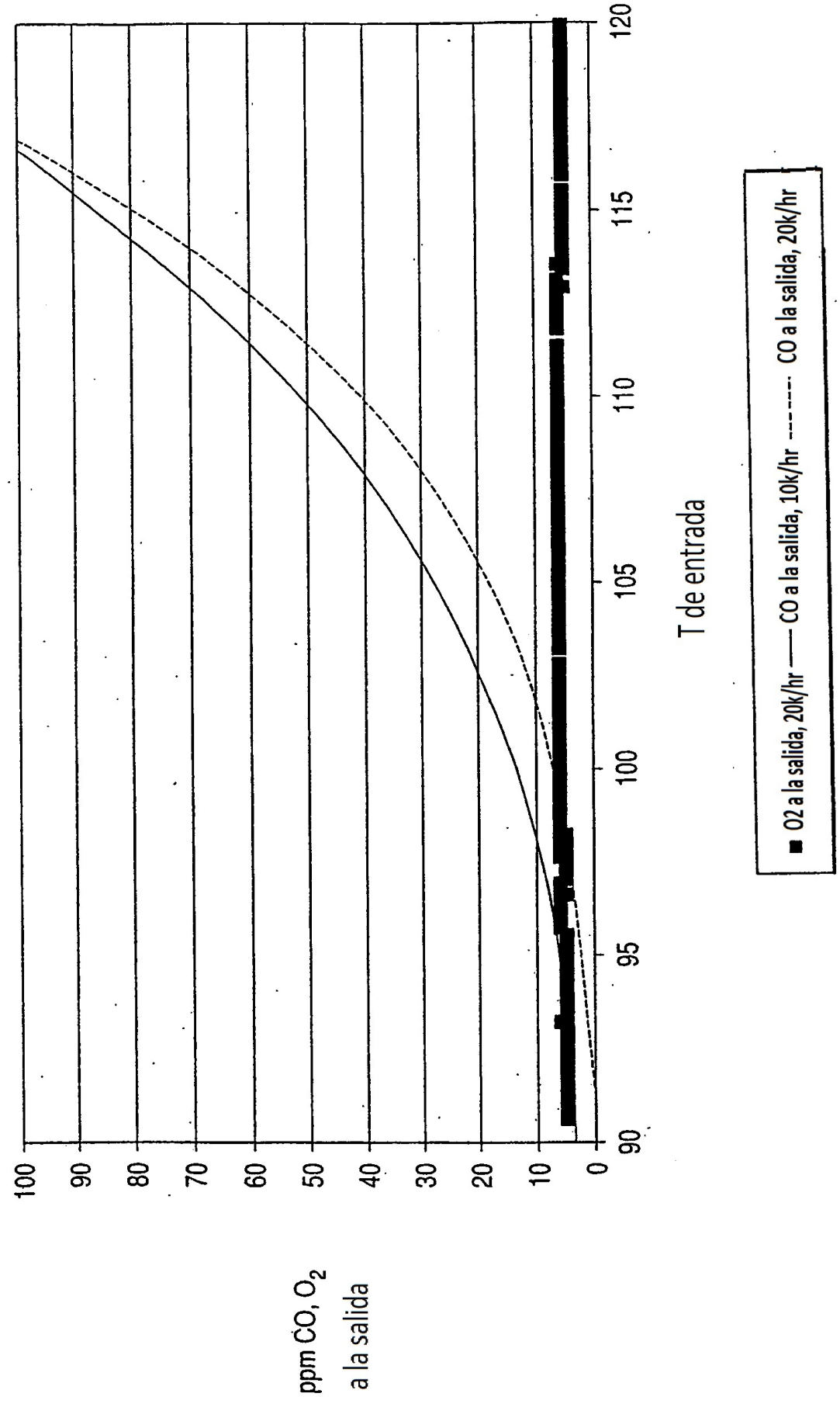

ppm CO, O2 a la salida
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
O2 a la salida, 20k/hr
CO a la salida, 10k/hr
CO a la salida, 20k/hr

Fig. 8

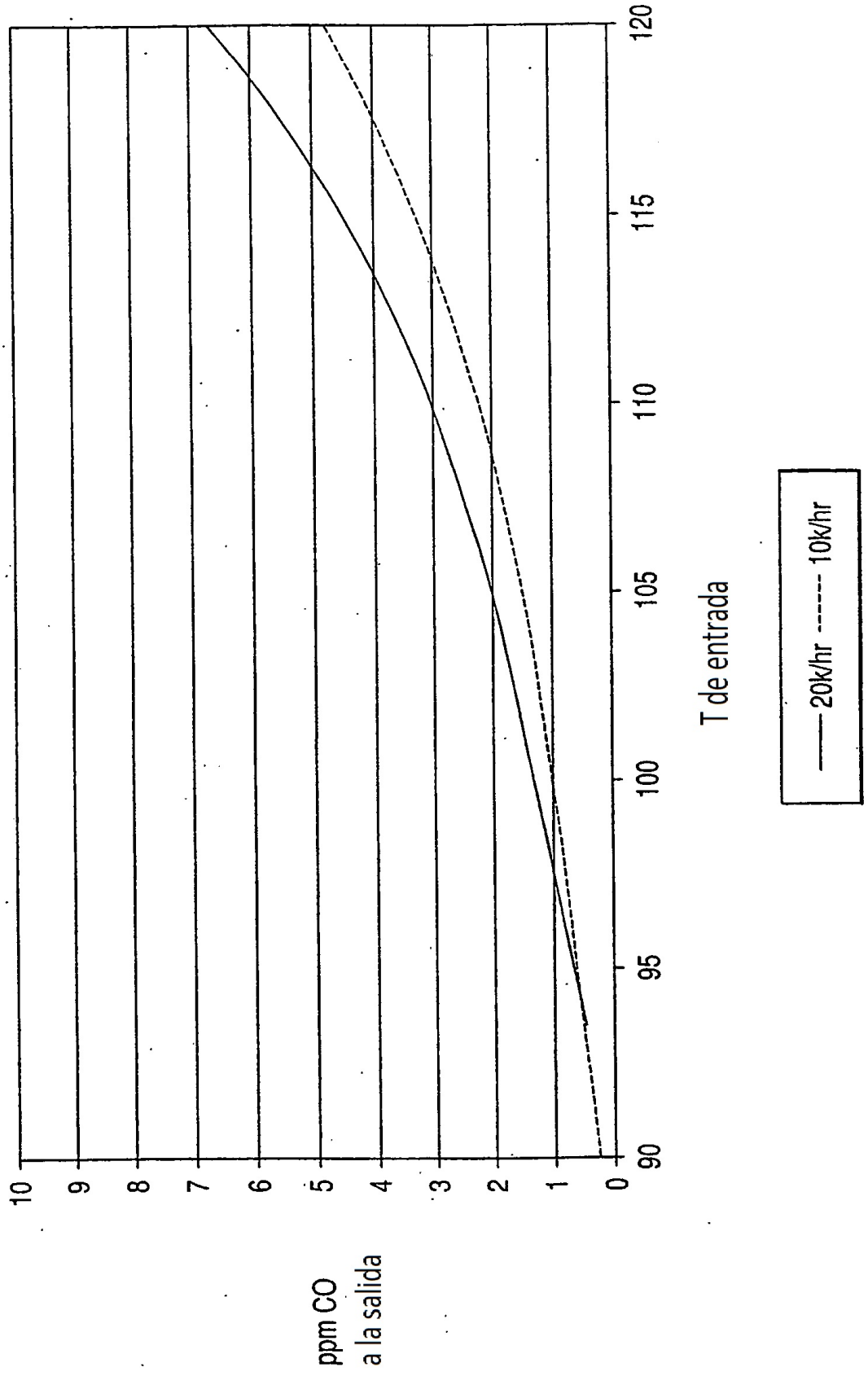

ppm CO
a la salida
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
20k/hr
10k/hr

Fig. 9

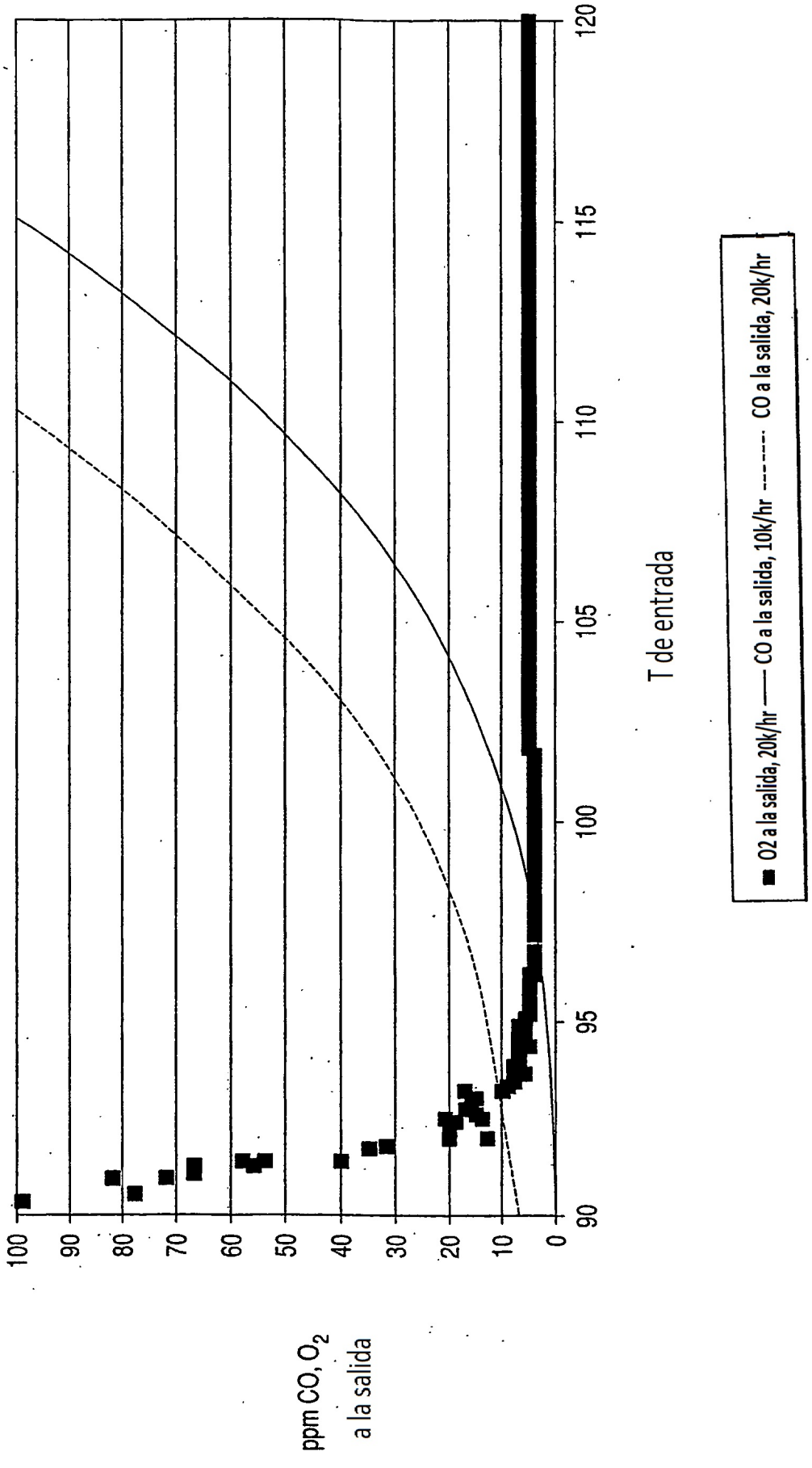

ppm CO, O_2 a la salida
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
O2 a la salida, 20k/hr
CO a la salida, 10k/hr
CO a la salida, 20k/hr

Fig. 10

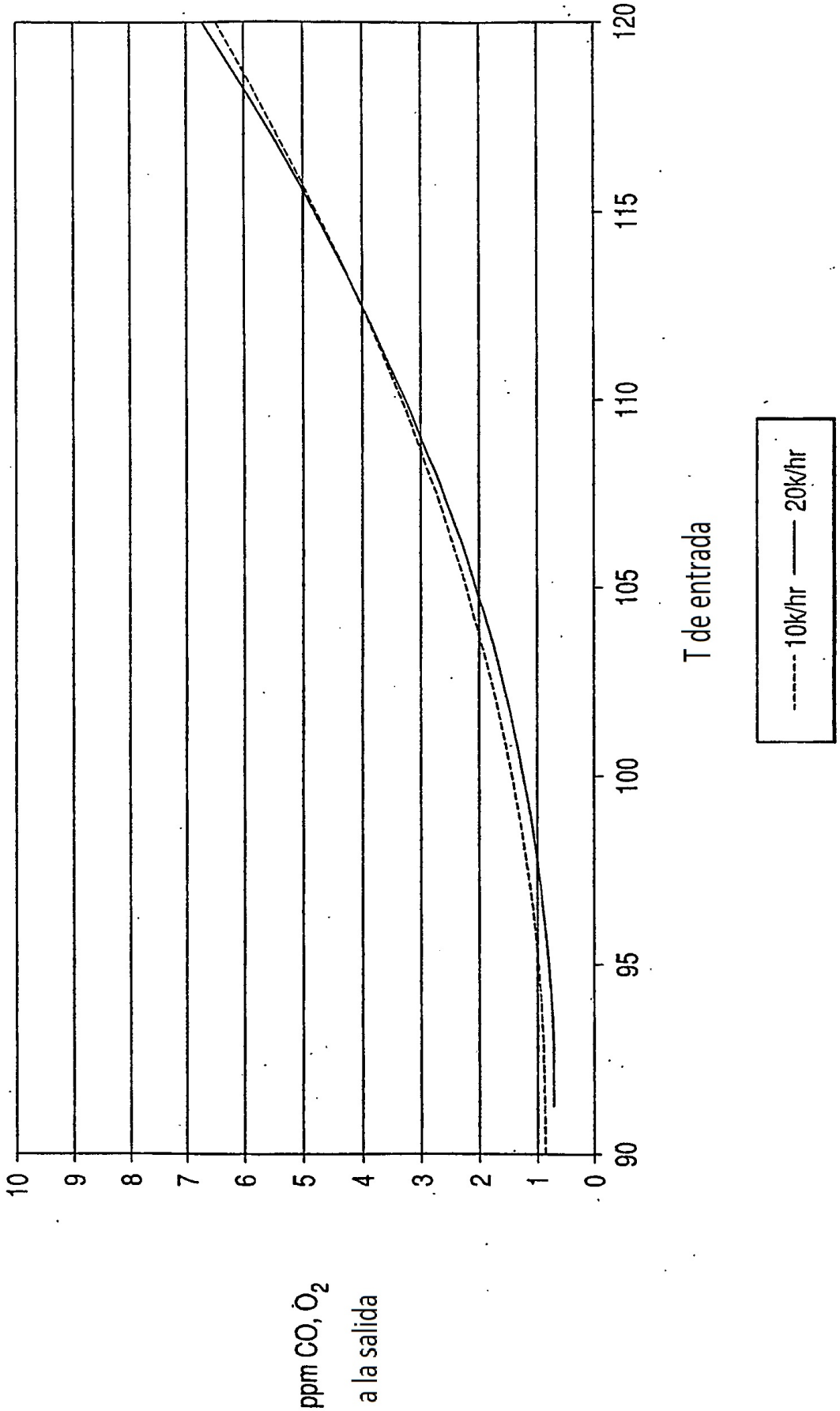

ppm CO, $\dot{O}_2$
a la salida
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
10k/hr
20k/hr

Fig. 11

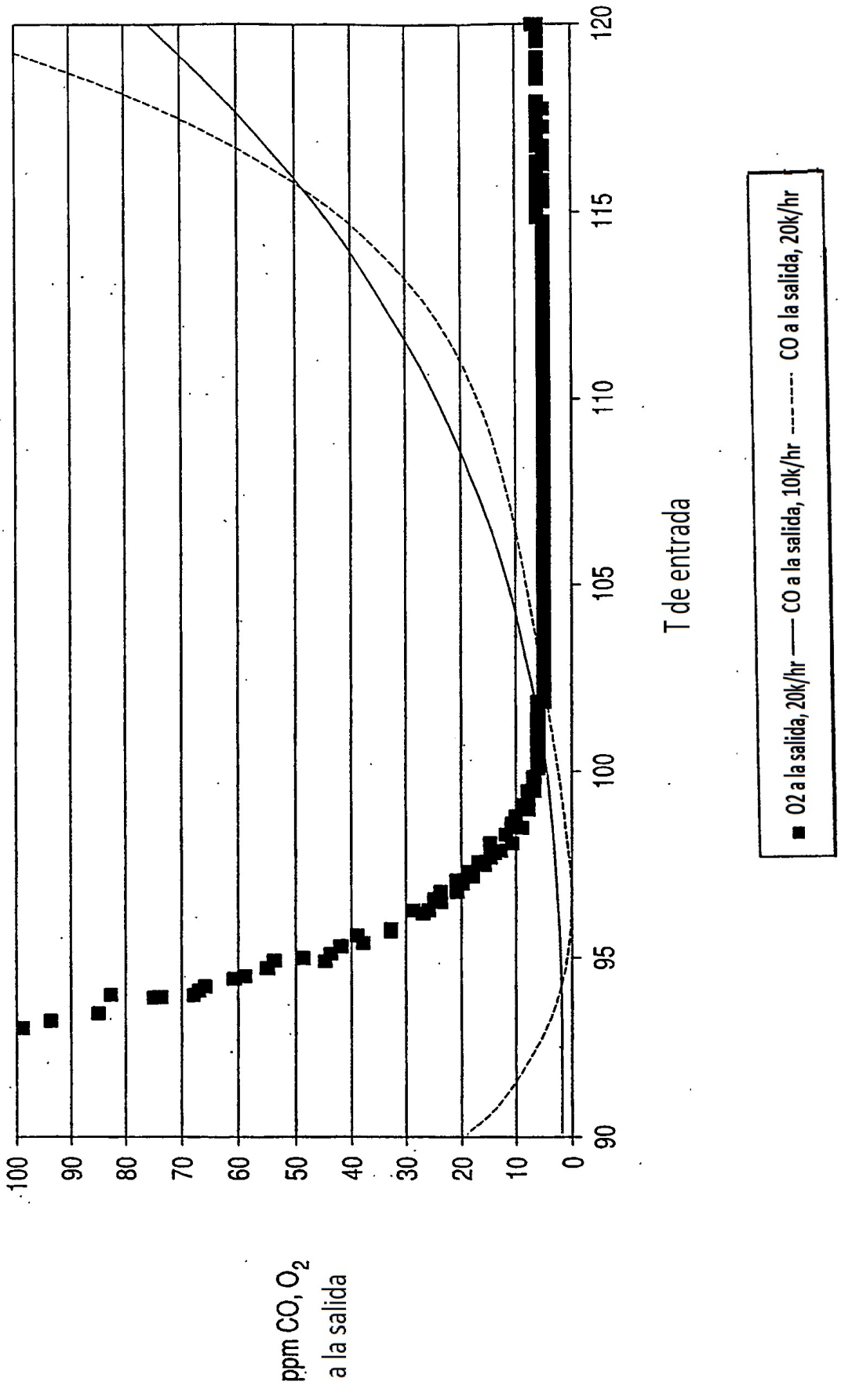

ppm CO, O2 a la salida
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
O2 a la salida, 20k/hr
CO a la salida, 10k/hr
CO a la salida, 20k/hr

Fig. 12

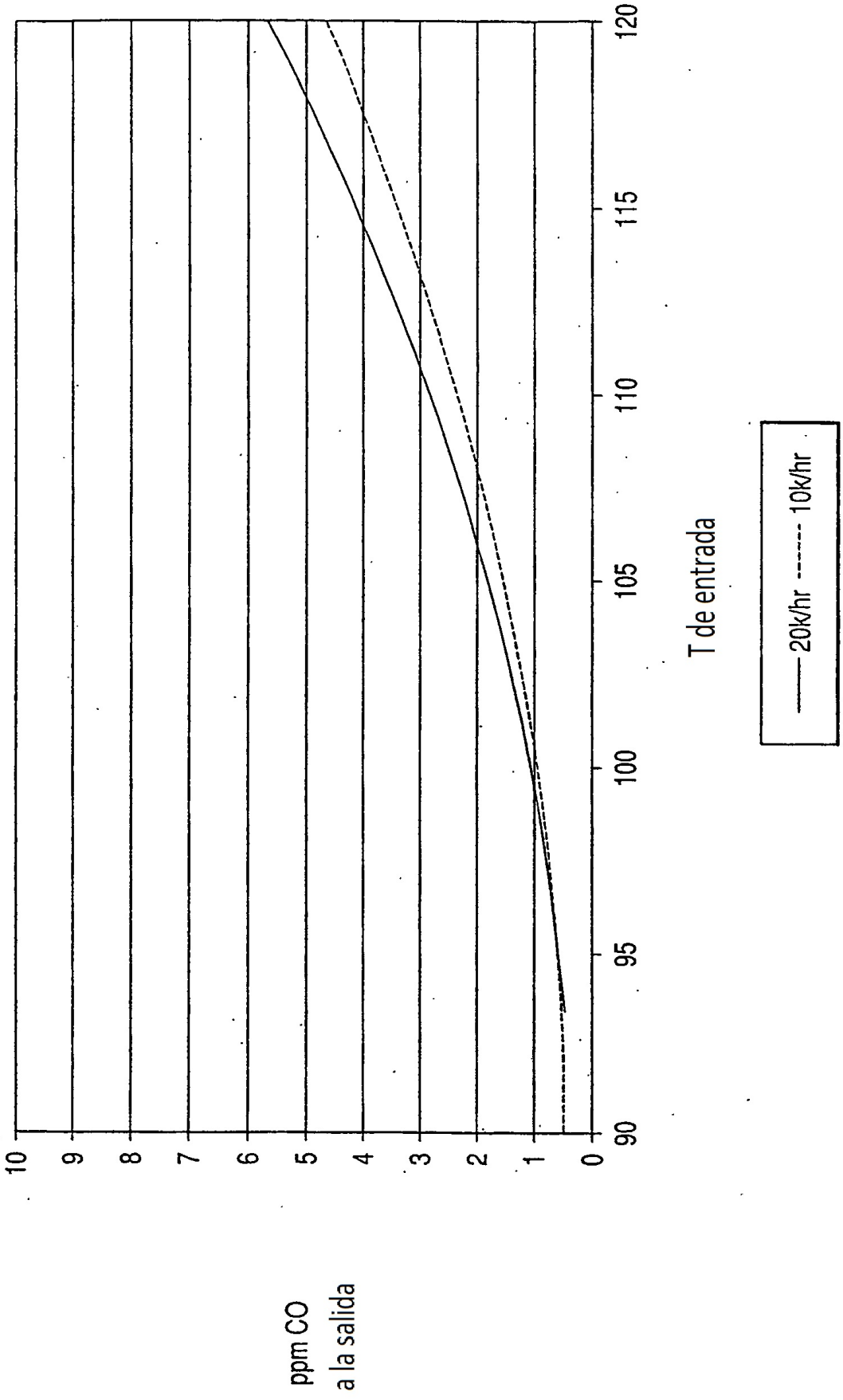

ppm CO
a la salida
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
20k/hr
10k/hr

Fig. 13

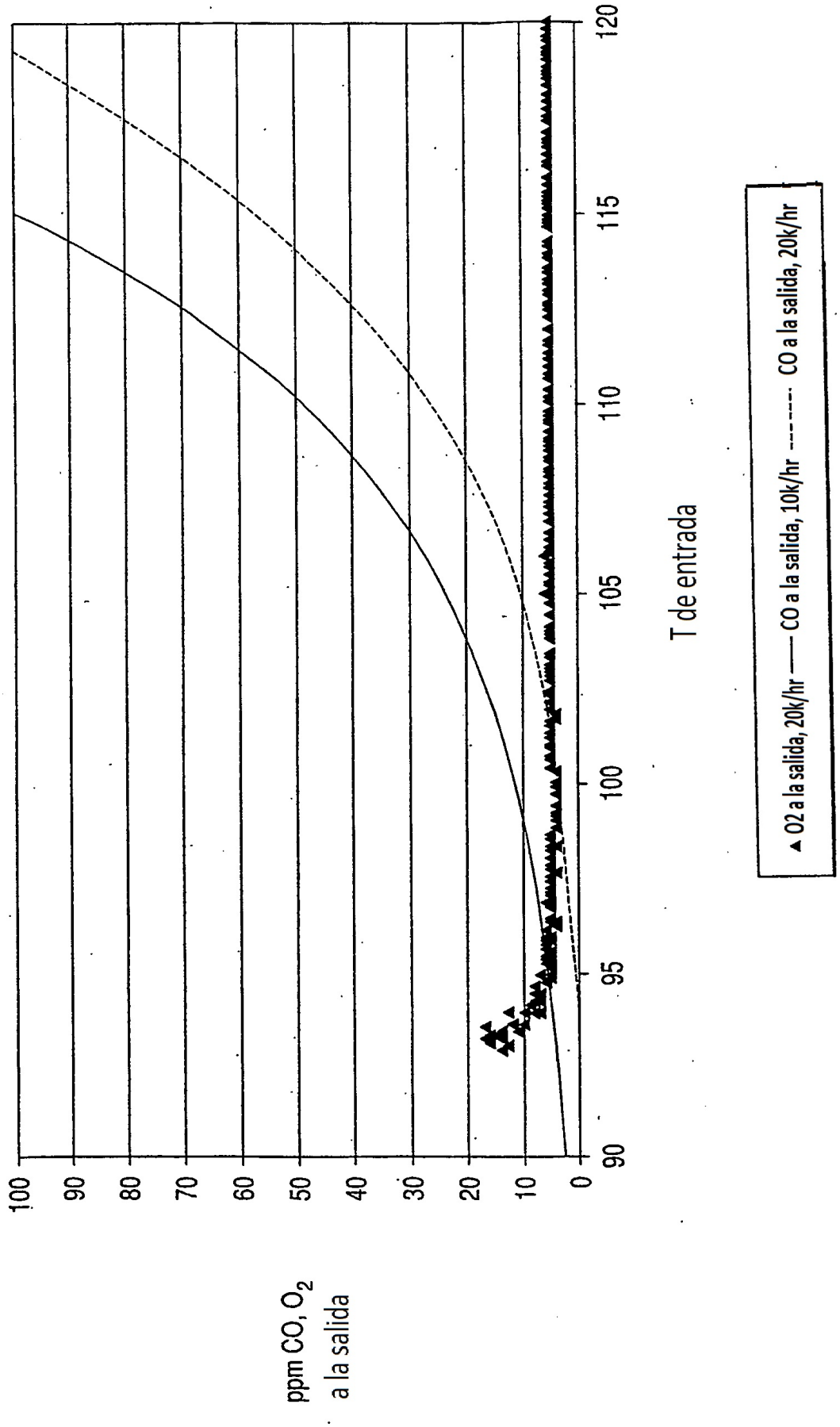

ppm CO, O_2
a la salida
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
▲ O2 a la salida, 20k/hr
CO a la salida, 10k/hr
CO a la salida, 20k/hr

Fig. 14

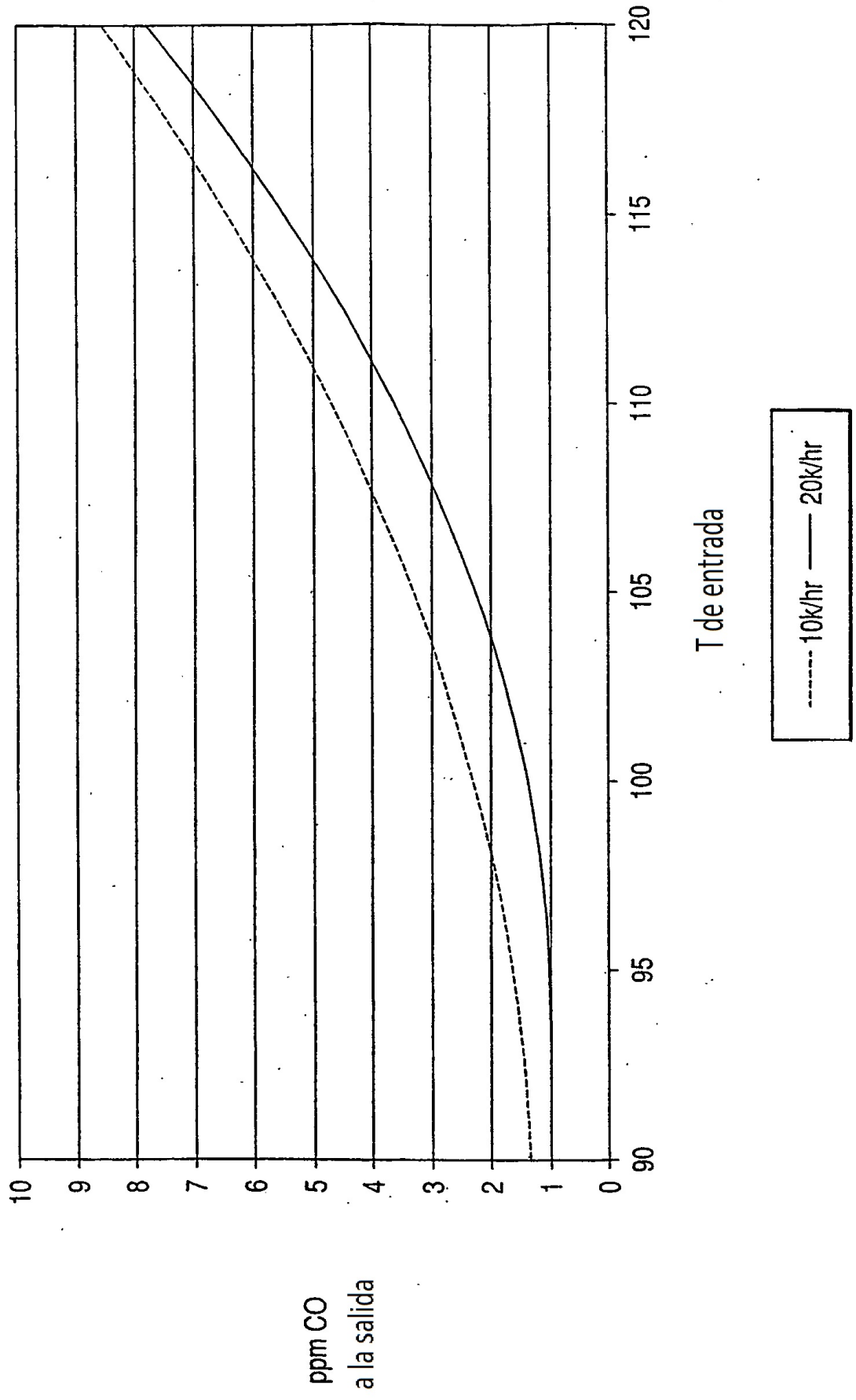
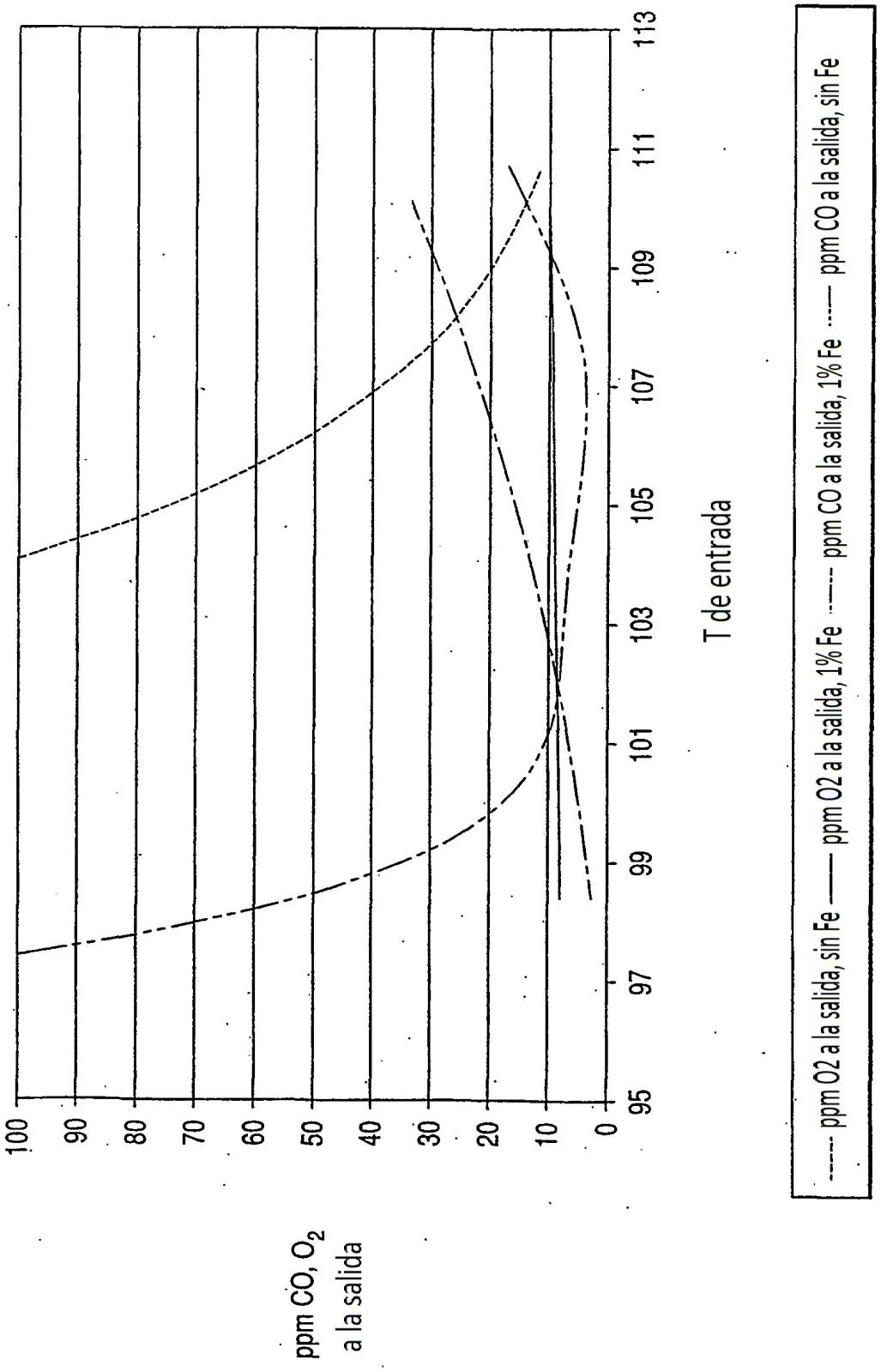

ppm CO
a la salida
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
90
95
100
105
110
115
120
T de entrada
10k/hr
20k/hr

Fig. 15


ppm CO, O2 a la salida
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
95
97
99
101
103
105
107
109
111
113
T de entrada
----- ppm O2 a la salida, sin Fe
—— ppm O2 a la salida, 1% Fe
-·-·- ppm CO a la salida, 1% Fe
---- ppm CO a la salida, sin Fe