

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 231**

51 Int. Cl.:

C01B 3/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2016 PCT/GB2016/053180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17072479**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2016 E 16784253 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3368470**

54 Título: **Procedimiento de desplazamiento de gas de agua**

30 Prioridad:

29.10.2015 GB 201519139

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.05.2020

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)**

**5th Floor 25, Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**CARASS, DAVID;
GERMANI, GABRIELE y
MACLEOD, NORMAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 761 231 T3

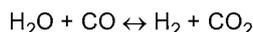
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 de desplazamiento de gas de agua

La presente invención se refiere a procedimientos de desplazamiento de gas de agua.

5 El procedimiento de desplazamiento de gas de agua está bien establecido como medio para aumentar el contenido de hidrógeno y/o reducir el contenido de monóxido de carbono de los gases de síntesis producidos mediante reformado con vapor, oxidación parcial y gasificación de materias primas de hidrocarburos y carbonosas. La reacción se puede representar tal como sigue.



10 La reacción es ligeramente exotérmica y se obtiene un equilibrio favorable a bajas temperaturas. Para conseguir una conversión aceptable para muchos usos, sin embargo, el procedimiento de desplazamiento de gas de agua se lleva a cabo en dos o más etapas usando diferentes catalizadores. Así, los catalizadores que contienen hierro han encontrado un amplio uso como catalizadores denominados de desplazamiento de alta temperatura (HTS) junto con los catalizadores de desplazamiento de media temperatura (MTS) y los catalizadores de desplazamiento de baja temperatura (LTS), que están basados normalmente en cobre, dependiendo de los requerimientos del procedimiento.

15 Normalmente, el catalizador HTS se proporciona como lecho fijo en un primer recipiente de desplazamiento y los catalizadores MTS o LTS como lechos fijos en un segundo recipiente de desplazamiento aguas abajo del primer recipiente de desplazamiento. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de desplazamiento de gas de agua, se aplica generalmente cierto enfriamiento al gas parcialmente desplazado entre el primer y el segundo recipientes.

20 La vida útil de estos catalizadores está determinada en gran medida por el envenenamiento con especies de azufre y halógeno transportadas en la alimentación. En particular, los catalizadores que contienen cobre son propensos al envenenamiento con especies cloruro, tal como el HCl, presentes en el gas de alimentación.

25 La capacidad del catalizador que contiene cobre para soportar el impacto del envenenamiento por cloruro se puede mejorar mediante la adición de niveles apropiados de compuestos alcalinos. Sin embargo, existe la posibilidad de que las especies solubles sean lavadas o redistribuidas dentro del lecho del catalizador durante condiciones anómalas que llevan a una condensación.

30 Se han hecho intentos de colocar materiales de protección insolubles especializados a la entrada del lecho de LTS para capturar las especies cloruro que entran. Por ejemplo, el documento US3922337 divulga un procedimiento para producir hidrógeno que comprende poner en contacto monóxido de carbono con vapor sobre un material sólido que es más básico que el óxido de zinc y después sobre un catalizador de desplazamiento de baja temperatura. El material de protección en este caso era alúmina alcalinizada o, preferentemente, un lecho de un catalizador de desplazamiento de baja temperatura en dos partes, cuya parte de entrada contiene un compuesto alcalino por encima del límite normalmente aceptable para los catalizadores de desplazamiento de baja temperatura.

35 Estas soluciones, sin embargo, no han demostrado ser tan eficaces en las condiciones de operación actuales. En particular, puesto que los operadores tratan de usar catalizadores LTS en condiciones próximas al punto de rocío, existe la necesidad de un procedimiento que reduzca el riesgo de una nueva deposición de los componentes solubles sobre los catalizadores que contienen cobre.

De acuerdo con ello, la invención proporciona un procedimiento para aumentar el contenido de hidrógeno de una mezcla de gas de síntesis que comprende hidrógeno, óxidos de carbono y vapor, que comprende las etapas de:

40 (i) hacer pasar la mezcla de gas de síntesis a una temperatura de entrada en el intervalo de 300-450 °C sobre un primer catalizador de desplazamiento de gas de agua dispuesto en un primer recipiente de desplazamiento para formar una primera mezcla de gas desplazado, y
(ii) hacer pasar la primera mezcla de gas desplazado a una temperatura de entrada en el intervalo de 170-300 °C sobre un segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua dispuesto en un segundo recipiente de desplazamiento para formar una segunda mezcla de gas desplazado,

45 en el que el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua comprende cobre y el primer recipiente de desplazamiento contiene un material sorbente para capturar contaminantes de halógeno dispuesto aguas abajo del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua.

50 La invención se aleja de la práctica normal en la que los lechos protectores de cloruro no se sitúan en el primer recipiente de desplazamiento debido a la preocupación de que estos no sean eficaces. La invención supera los problemas de los procedimientos de la técnica anterior. En particular, se evita el riesgo de condensación y la contaminación resultante del segundo catalizador de desplazamiento.

- 5 El gas de síntesis en la presente invención puede ser cualquier gas de síntesis que comprenda hidrógeno y óxidos de carbono, por ejemplo uno que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono formado mediante reformado catalítico con vapor, reformado autotérmico, o reformado secundario de materias primas de hidrocarburos tales como gas natural o nafta, o mediante gasificación de materias primas de biomasa o carbonosas tales como carbón o biomasa. El nitrógeno puede estar presente en la mezcla de gas de síntesis. El contenido de monóxido de carbono del gas de síntesis alimentado al primer catalizador de desplazamiento de gas de agua es adecuadamente de un 5 a un 30 % en moles en base seca de gas, aunque se pueden usar gases de síntesis más reactivos que tienen contenidos de monóxido de carbono de hasta aproximadamente un 70 % en moles en base seca. Por "en base seca de gas" los presentes autores quieren indicar la composición de la mezcla de gases independientemente del contenido de vapor.
- 10 El gas de síntesis se proporciona preferentemente mediante reformado con vapor de una corriente de hidrocarburos que contiene metano.
- 15 El gas de síntesis se puede enfriar, si es necesario, hasta la temperatura de entrada para el primer recipiente de desplazamiento de gas de agua. Se puede usar cualquier intercambiador de calor adecuado aunque normalmente el enfriamiento se puede realizar usando una caldera de recuperación de calor, opcionalmente seguida de uno o más intercambiadores de calor que se pueden usar para calentar agua o corrientes de gas de proceso.
- 20 El gas de síntesis requiere suficiente vapor para permitir que la reacción de desplazamiento de gas de agua continúe. Aunque los gases de síntesis procedentes de procesos tales como el reformado con vapor pueden contener suficiente vapor, los gases de síntesis reactivos son deficientes en vapor por lo general y se debe añadir vapor. Cuando se requiere la adición de vapor, se puede añadir el vapor mediante inyección directa o mediante cualquier otro medio tal como un saturador o un separador de vapor. La cantidad de vapor preferentemente debe ser controlada de modo que la proporción en volumen vapor total : gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis alimentada al primer catalizador de desplazamiento de gas de agua esté en el intervalo de 0,3:1 a 4:1, preferentemente en el intervalo de 0,3:1 a 2,5:1.
- El procedimiento se opera preferentemente a una presión elevada en el intervalo de 0,1-11 MPa abs (1-110 bar abs), más preferentemente de 1,5-5 MPa abs (15-50 bar abs).
- 25 La mezcla de gas de síntesis se hace pasar a una temperatura de entrada en el intervalo de 300-450 °C sobre un primer catalizador de desplazamiento de gas de agua dispuesto en un primer recipiente de desplazamiento para formar una primera mezcla de gas desplazado. El primer catalizador de desplazamiento de gas de agua, por tanto, puede ser un catalizador de desplazamiento de alta temperatura. Para los catalizadores de desplazamiento de alta temperatura, la temperatura de entrada es preferentemente de 300-380 °C y, más preferentemente, de 310-350 °C de modo que se maximiza el rendimiento del catalizador a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. El procedimiento de desplazamiento en el primer recipiente de desplazamiento se opera preferentemente de forma adiabática sin enfriamiento del lecho de catalizador aunque, si se desea, se puede aplicar, por ejemplo, algo de enfriamiento haciendo pasar agua de refrigeración a presión a través de tubos dispuestos en el lecho de catalizador. La temperatura de salida desde el primer recipiente de desplazamiento es preferentemente ≤ 500 °C, más preferentemente ≤ 475 °C, a fin de maximizar la vida útil y el rendimiento del catalizador.
- 30
- 35 La primera mezcla de gas desplazado se puede enfriar, si es necesario, hasta la temperatura de entrada del segundo recipiente de desplazamiento. El enfriamiento se puede efectuar mediante cualquier intercambiador de calor adecuado. Por ejemplo, el enfriamiento se puede aplicar mediante generación de vapor o calentamiento de agua o mediante intercambio con un gas de alimentación al procedimiento de desplazamiento u otra corriente de gas, tal como una corriente de alimentación de hidrocarburos o una corriente de gas producto procedente del procedimiento de desplazamiento o un procedimiento aguas abajo.
- 40
- 45 La primera mezcla de gas desplazado se hace pasar a una temperatura de entrada en el intervalo de 170-300 °C sobre un segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua dispuesto en un segundo recipiente de desplazamiento para formar una segunda mezcla de gas desplazado. El primer catalizador de desplazamiento de gas de agua y el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua son diferentes. En la presente invención, el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua comprende cobre el cual, durante su uso, está en estado reducido.
- El segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua puede ser un catalizador de desplazamiento de baja temperatura que contiene cobre.
- 50 El segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua se puede operar de forma adiabática en un procedimiento de desplazamiento de baja temperatura o se puede aplicar un enfriamiento en un procedimiento de desplazamiento isotérmico.
- En un procedimiento de desplazamiento de baja temperatura, un gas que contiene monóxido de carbono (preferentemente ≤ 4 % v/v en base seca) y vapor (en una proporción molar de vapor con respecto al gas seco total normalmente en el intervalo de 0,1 a 1,5) se alimenta normalmente a una temperatura en el intervalo de 170-300 °C,

preferentemente de 170-250 °C, más preferentemente de 170-200 °C, al recipiente de desplazamiento y se hace pasar sobre el catalizador que contiene cobre en un lecho fijo adiabático que tiene una temperatura de salida normalmente en el intervalo de 200 a 360 °C a una presión preferentemente en el intervalo de 1,5-5 MPa abs (15-50 bar abs). El contenido de monóxido de carbono de salida en la segunda corriente de gas desplazado está normalmente en el intervalo de un 0,1 a un 1,0 %, especialmente por debajo de un 0,5 % v/v en base seca.

En el denominado desplazamiento isotérmico, se usa un catalizador que contiene cobre en contacto con las superficies de intercambio de calor. El refrigerante es convenientemente agua a una presión tal que se produce la ebullición parcial o completa. Se puede usar una presión adecuada de 1,5 a 5 MPa abs (15 a 50 bar abs) y el vapor resultante se puede usar, por ejemplo, para impulsar una turbina o para proporcionar vapor de proceso para el desplazamiento, o para una etapa aguas arriba en la que se genera el gas de alimentación para el desplazamiento. El agua puede estar en tubos rodeados por el catalizador o a la inversa. La temperatura de entrada para el catalizador de desplazamiento de gas de agua puede estar en el intervalo de 200-300 °C y la temperatura de salida del catalizador de desplazamiento isotérmico puede ser mayor o menor que la temperatura de entrada según se desee.

Se puede usar cualquier catalizador de desplazamiento de gas de agua adecuado que sea convenientemente activo a las temperaturas de entrada del primer y el segundo recipientes de desplazamiento de gas de agua.

El primer catalizador de desplazamiento de gas de agua en el primer recipiente de desplazamiento puede ser un catalizador de desplazamiento de alta temperatura que comprende uno o más óxidos de hierro estabilizados con cromia y/o alúmina y que, opcionalmente, puede contener óxido de zinc y uno o más compuestos de cobre. Se pueden usar catalizadores de magnetita activada con cromia convencionales. Los catalizadores de desplazamiento de óxido de hierro/cromia se preparan convencionalmente mediante precipitación de compuestos de hierro y cromo (que se descomponen para dar los óxidos mediante calentamiento) en una solución de sales de hierro y cromo mediante la adición de un reactante alcalino adecuado, por ejemplo, hidróxido o carbonato de sodio. El precipitado resultante se lava después, se seca y se calcina y se comprime para formar gránulos del precursor del catalizador. El precursor preferentemente tiene un contenido de óxido de hierro (expresado como Fe_2O_3) de un 60 a un 95 % en peso. Preferentemente la relación atómica entre el hierro y el cromo en el precursor está en el intervalo de 6 a 20, particularmente de 8 a 12. El precursor puede contener óxidos de otros metales, por ejemplo, aluminio, manganeso o, especialmente, cobre. Los precursores particularmente preferentes tienen una relación atómica entre el hierro y el cobre de 10:1 a 100:1. Antes de su uso para la reacción de desplazamiento, los gránulos se someten a condiciones de reducción en las que el óxido de hierro se reduce a magnetita (Fe_3O_4) y cualquier trióxido de agua presente se reduce al sesquióxido o cromia (Cr_2O_3). Esta reducción se lleva a cabo a menudo en el reactor en el que se va a efectuar la reacción de desplazamiento. La actividad del catalizador se puede aumentar significativamente incorporando en el catalizador partículas del precursor con una relación de aspecto de al menos 2 y una dimensión máxima de al menos 5000 Å (500 nm) y, preferentemente, inferior a 15 000 Å (1500 nm) en los gránulos de precursor del catalizador. Preferentemente el catalizador de magnetita activada con cromia comprende partículas de óxido de hierro aciculares. Tales composiciones de catalizador se describen en el documento US5656566. Como alternativa, puede ser deseable sustituir, al menos parcialmente, la cromia en el catalizador de desplazamiento de gas de agua basado en hierro con alúmina u otro óxido estabilizante. También pueden estar presentes, preferentemente, el óxido de zinc y el cobre. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP2237882.

Como alternativa, el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua en el primer recipiente de desplazamiento puede comprender una composición de óxido de zinc dopado con un metal / alúmina. Por ejemplo, un catalizador adecuado contiene óxidos de zinc y aluminio junto con uno o más promotores seleccionados entre Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, elementos de las tierras raras y mezclas de los mismos. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP2924002.

El catalizador de desplazamiento de gas de agua en el segundo recipiente de desplazamiento puede ser cualquier catalizador de desplazamiento de gas de agua basado en cobre, aunque es preferentemente un catalizador que comprende cobre y óxido de zinc. Cuando el catalizador de desplazamiento contiene cobre y óxido de zinc, no es necesario modificar sus proporciones con respecto a las propuestas o usadas previamente, por ejemplo que contienen hasta aproximadamente un 70 % en cobre en átomos metálicos del cobre y zinc totales, especialmente un 10-50 % de cobre. Normalmente el cobre está en exceso con respecto al zinc, especialmente hasta una relación de aproximadamente 6:1 en átomos y comúnmente de aproximadamente 1,5 a 2,5. Catalizadores de desplazamiento adecuados y procedimientos de baja temperatura en los que se emplean se describen en la patente GB 1131631. Segundos catalizadores de desplazamiento de gas de agua preferentes comprenden cobre, óxido de zinc y alúmina. Métodos para la preparación de tales catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos EP2049249, EP2599541, EP1487578, EP2240273 y EP2442904. Al igual que con los catalizadores de desplazamiento de alta temperatura que contienen hierro, el catalizador de desplazamiento de gas de agua basado en cobre se proporciona normalmente en forma oxidada y antes de su uso el óxido de cobre se reduce a cobre metálico usando un gas reductor. Esta reducción se lleva a cabo a menudo en el reactor en el que se va a efectuar la reacción de desplazamiento.

Preferentemente, el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua en el primer recipiente de desplazamiento es un catalizador de desplazamiento de alta temperatura, más preferentemente un catalizador de desplazamiento de alta

temperatura que contiene hierro. Catalizadores de desplazamiento de gas de agua de alta temperatura adecuados incluyen Katalco® 71-5 y Katalco 71-6 comercializados por Johnson Matthey PLC.

5 Preferentemente, el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua en el segundo recipiente de desplazamiento es un catalizador de desplazamiento de baja temperatura que contiene cobre. Catalizadores de desplazamiento de gas de agua de baja temperatura que contienen cobre adecuados incluyen Katalco® 83-3 y Katalco® 83-3X comercializados por Johnson Matthey PLC.

Preferentemente, el procedimiento de desplazamiento de gas de agua se realiza de forma adiabática en el primer y el segundo recipientes de desplazamiento.

10 En la presente invención, el primer recipiente de desplazamiento contiene un material sorbente para capturar contaminantes de halógeno dispuesto aguas abajo del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua. En el término "sorbente" los presentes autores incluyen adsorbente y absorbente.

15 El material sorbente puede ser como el descrito en el documento US3922337 anterior. Así, el material sorbente puede ser cualquier material sólido que sea más básico que el óxido de zinc. El material sólido más básico que el óxido de zinc convenientemente puede ser un compuesto básico de cualquier elemento del Grupo IA o del Grupo IIA de la Tabla periódica (distintos al berilio) o de cualquier otro elemento, tal como el manganeso, que forme un compuesto que sea suficientemente básico. Preferentemente, el compuesto debe ser un óxido, un hidróxido o un carbonato, de modo que no introduzca subproductos que interfieran en el sistema de reacción. Puesto que la cantidad de halógeno presente y la cantidad necesaria para envenenar el catalizador son extremadamente pequeñas, con frecuencia es suficiente usar un compuesto de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo o un complejo de adsorción de un polímero inorgánico tal como una arcilla o, incluso, una resina de intercambio iónico. El compuesto básico que se use dependerá de cómo se ponga en contacto el material sólido básico con el gas que contiene monóxido de carbono y vapor. El material básico se usa de forma muy conveniente en forma de una composición en la que está soportado sobre un material portador. El material portador preferentemente tiene una superficie específica moderada (esto es, de 5-200 m²/g). Por tanto, el material sorbente comprende preferentemente al menos uno de los siguientes: óxido de sodio, carbonato de sodio, óxido de potasio o carbonato de potasio, soportado sobre un material portador, tal como alúmina, sílice, titania, zirconia, ceria, magnesia u óxido de zinc, o una mezcla de los mismos, o un cemento refractario tal como un aluminato de calcio o un aluminato de magnesio. La concentración de compuesto alcalino está preferentemente en el intervalo de un 0,1 a un 10 % en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, calculado como óxido de sodio o como óxido de potasio.

20 30 Un material sorbente preferente es un material de cemento refractario alcalinizado, tal como un aluminato de calcio que contiene óxido de sodio o que contiene óxido de potasio. Como alternativa, se puede usar una alúmina, tal como una alfa-alúmina, que contiene óxido de sodio o que contiene óxido de potasio. Son preferentes los materiales sorbentes que contienen potasio. La cantidad de potasio, expresada como K₂O, es adecuadamente de un 0,5 a un 5 % en peso.

35 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el compuesto alcalino reacciona con los contaminantes de cloruro para formar el cloruro del metal alcalino. Sorprendentemente, se ha encontrado que esto es eficaz en las condiciones de salida del lecho del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua.

El material sorbente debe ser eficaz en la captura del halógeno, en particular de los contaminantes de cloruro presentes en la primera mezcla de gas desplazado, tal como el HCl. Preferentemente, el contenido de cloruro de la primera mezcla de gas desplazado se reduce de una cantidad en el intervalo de 1-100 ppbv a una cantidad ≤ 0,5 ppbv.

40 45 La presencia del material sorbente en el primer recipiente de desplazamiento aguas abajo del primer catalizador de desplazamiento reduce los contaminantes de halógeno en la alimentación al segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua que contiene cobre, prolongando de este modo su vida útil. La localización del material sorbente en el primer recipiente de desplazamiento más caliente reduce el riesgo de condensación sobre el material sorbente y, por tanto, reduce el riesgo de contaminación del segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua por los compuestos solubles en el mismo.

50 Normalmente, el primer recipiente de desplazamiento comprende una cubierta cilíndrica con extremos abovedados. El recipiente se instala habitualmente con el eje del cilindro alineado verticalmente. Se sitúa una entrada en la parte superior del recipiente, o cerca de la misma, y una salida en la parte inferior del recipiente, o cerca de la misma, de modo que el flujo a través del recipiente sea hacia abajo. En una disposición, se dispone un colector de gas perforado alrededor de la salida para evitar la fuga de catalizador o de material de soporte del lecho a través de la salida. El colector de gas se puede formar a partir de una pantalla, malla o placa perforada. Tales colectores de gas pueden tener forma cilíndrica o troncocónica. En otra disposición, el lecho de catalizador está soportado sobre una pantalla o rejilla perforada que se extiende a lo largo del interior del recipiente creando un hueco en el extremo abovedado por encima de la salida.

En la presente invención, el material sorbente preferentemente se dispone inmediatamente aguas abajo del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua. Se puede proporcionar una malla o pantalla perforada para separar el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua del material sorbente a fin de simplificar la descarga. El material de soporte puede ser un material en partículas o puede comprender un material sorbente aplicado como revestimiento sobre la superficie de una estructura cerámica o metálica, tal como un panel. Preferentemente, el material sorbente es un material en partículas para simplificar la carga y la descarga. Así, el material sorbente puede ser un material peletizado, granulado o extruido. Preferentemente, el material sorbente es un material granulado o extruido.

En una disposición preferente, con flujo de la primera corriente de gas desplazado hacia abajo a través del primer recipiente de desplazamiento, el primer recipiente de desplazamiento preferentemente contiene un lecho fijo de un catalizador de desplazamiento en partículas soportado físicamente sobre un lecho, es decir encima de un lecho, de material sorbente. El material sorbente, por tanto, se puede usar como soporte del lecho para el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua. El material sorbente cuando se usa como soporte del lecho se puede usar solo o se puede usar en combinación con uno o más materiales de soporte del lecho de partículas cerámicas convencionales.

En una realización, el primer recipiente de desplazamiento comprende un lecho del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua soportado sobre un lecho de material sorbente dispuesto alrededor de un colector de gas, el cual puede estar dentro de un extremo abovedado del recipiente.

En otra realización, el primer recipiente de desplazamiento comprende un lecho del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua soportado sobre un lecho de material sorbente el cual, a su vez, es soportado sobre una malla, rejilla o pantalla que se extiende a lo largo del interior del primer recipiente de desplazamiento.

Preferentemente el lecho del material sorbente se usa en combinación con un material del soporte del lecho cerámico inerte. El material del soporte del lecho cerámico inerte puede estar en forma de esferas, anillos o bloques irregulares. El material del soporte del lecho cerámico es normalmente un material de alfa-alúmina de baja área superficial y no es un sorbente eficaz para los contaminantes de halógeno en la primera mezcla de gas desplazado. Los materiales del soporte del lecho cerámicos inertes pueden incluir DYPOR 607, KATALCO® 92-1 y KATALCO® 90-1, comercializados en diferentes tamaños por Johnson Matthey PLC.

El primer catalizador de desplazamiento de gas de agua y el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua son preferentemente materiales en partículas, tal como formas cilíndricas, con un diámetro o anchura en el intervalo de 3-10 mm y una relación de aspecto (es decir, longitud/diámetro o anchura) en el intervalo de 0,5-2, preferentemente de 0,5-1.

En una disposición preferente, la caída de presión a través del material sorbente es inferior a la caída de presión a través del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua. La caída de presión se puede modificar usando partículas de diferente tamaño, catalizadores estructurados o usando diseños que proporcionan espacios vacíos mayores. De acuerdo con esto, se puede conseguir una menor caída de presión usando partículas de mayor tamaño y/o proporcionando el material sorbente en forma de una partícula conformada que comprende dos o más estrías o canales y/o uno o más orificios de paso. Así, el material sorbente puede tener un diámetro o anchura en el intervalo de 5-200 mm y puede estar en forma de esferas, anillos, cilindros o bloques irregulares o estructuras de tipo panel. Preferentemente, el material sorbente se proporciona en forma de un material monolítico o en partículas. Los materiales sorbentes en partículas preferentemente tienen diámetros o anchuras en el intervalo de 10-50 mm y una relación de aspecto en el intervalo de 0,5-2.

En una disposición preferente, el primer recipiente de desplazamiento contiene un primer catalizador de desplazamiento de gas de agua en partículas y un material sorbente en partículas que tiene un tamaño de partícula mayor que el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua y que tiene dos o más estrías o canales y/o uno o más orificios de paso. Preferentemente, el material sorbente en partículas comprende 3-12 estrías y 1-10 orificios de paso ya que esto proporciona materiales sorbentes más fuertes que tienen menos probabilidades de sufrir roturas durante su uso. Materiales sorbentes especialmente preferentes tienen forma de un cuadrilóbulo cilíndrico con 4 agujeros y 4 estrías o un pentalóbulo cilíndrico con 5 agujeros y 5 estrías.

Se ha encontrado útil proporcionar el material sorbente en dos o más formas diferentes para potenciar el flujo del primer gas desplazado a través del material sorbente hacia la salida del primer recipiente de desplazamiento. Así, el material sorbente se puede proporcionar en dos o más zonas, preferentemente en 2, 3 o 4 zonas alrededor de la salida, teniendo cada zona un tamaño de partícula y/o espacios vacíos diferentes. Una primera zona, adyacente al primer catalizador de desplazamiento de gas de agua, puede tener el mismo tamaño de partícula y/o los mismos espacios vacíos o un mayor tamaño de partícula y/o mayores espacios vacíos que el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua. Una segunda zona aguas abajo de la primera zona, y adyacente a ella, puede tener un mayor tamaño de partícula y/o mayores espacios vacíos que la primera zona. Si se proporciona una tercera zona aguas abajo de la segunda zona, y adyacente a ella, esta puede tener un mayor tamaño de partícula y/o mayores espacios vacíos que la segunda zona. Análogamente, si se proporciona una cuarta zona o más aguas abajo de la tercera zona, y adyacente a ella, esta puede tener un mayor tamaño de partícula y/o mayores espacios vacíos que la tercera zona. Se deben proporcionar las zonas

en forma de capas dentro del primer recipiente de desplazamiento. Estas capas pueden estar soportadas sobre una rejilla, malla o pantalla o pueden estar dispuestas alrededor del colector de gas.

5 En una disposición, se proporciona el material sorbente en forma de un lecho fijo de partículas que comprende una o más capas horizontales por encima de una o más capas anulares dispuestas alrededor de un colector de gas situado adyacente a una salida del primer recipiente de desplazamiento. La una o más capas anulares pueden comprender o bien uno o más materiales del soporte del lecho cerámicos inertes o bien un material sorbente. La capa anular se puede dividir en una capa anular interna adyacente al colector de gas y una capa anular externa que se extiende hasta la pared del recipiente. La capa anular interna puede comprender o bien un material del soporte del lecho cerámico inerte o bien un material sorbente. En una realización, la capa anular interna es un espacio vacío formado por una malla o pantalla perforada alrededor del colector de gas. La capa externa es preferentemente un material sorbente. El tamaño de partícula y/o los espacios vacíos del material sorbente y los materiales del soporte del lecho cerámicos inertes se pueden variar para potenciar el flujo del primer gas desplazado hasta el colector de gas y la salida del primer recipiente de desplazamiento.

15 La primera mezcla de gas desplazado, que está empobrecida en contaminantes de halógeno debido al material sorbente, se puede recuperar del primer recipiente de desplazamiento y se puede hacer pasar, con el ajuste de temperatura apropiado si es necesario, al segundo recipiente de desplazamiento. Es preferente el ajuste de la temperatura mediante refrigeración con agua o un gas adecuado. En el primer y el segundo recipientes de desplazamiento, el monóxido de carbono de la mezcla de gases se convierte sobre los catalizadores de desplazamiento de gas de agua en dióxido de carbono con la formación de hidrógeno.

20 La segunda corriente de gas desplazado, que está enriquecida en hidrógeno y empobrecida en monóxido de carbono, se puede someter a una o más etapas de desplazamiento adicionales, aunque normalmente esto no es necesario. Preferentemente, la segunda corriente de gas desplazado se usa en procedimientos convencionales aguas abajo. Por tanto, el gas desplazado, sin un desplazamiento adicional, se puede enfriar a una temperatura por debajo del punto de rocío para que se condense el vapor. La mezcla de gas desplazado deshidratada se puede alimentar a procesos de síntesis de metanol, dimetil éter, cera Fischer-Tropsch, olefinas u otros compuestos químicos, o bien se puede someter a una etapa de eliminación del CO₂ a fin de generar hidrógeno para la síntesis de amoníaco o la generación de energía eléctrica como parte de un proceso IGCC.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los dibujos en los que:

30 La Figura 1 es una representación de un procedimiento de acuerdo con la invención; y
La Figura 2 es una representación de una disposición de materiales sorbentes en un primer recipiente de desplazamiento.

En la Figura 1, una mezcla de gas de síntesis 10 que tiene un contenido de CO en el intervalo de 5-30 % en moles en base seca de gas y que contiene vapor en una proporción en volumen vapor : gas de síntesis en el intervalo de 1:1 a 2,5:1, se alimenta a un intercambiador de calor 12 en el que la temperatura se ajusta a una temperatura entre 300 y 450 °C y se hace pasar a través del conducto 14 hasta una entrada en la parte superior del primer recipiente de desplazamiento 16 que contiene un primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18. El primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18 está en forma de un lecho fijo de un catalizador de desplazamiento de alta temperatura en partículas. El catalizador de desplazamiento de alta temperatura en partículas es adecuadamente un catalizador de desplazamiento de alta temperatura que contiene hierro en forma de gránulos cilíndricos, tal como Katalco® 71-5. La reacción de desplazamiento de gas de agua se produce a medida que el gas de síntesis pasa hacia abajo a través del lecho 18 para convertir una porción del CO en CO₂ y formar hidrógeno. La primera mezcla de gas de síntesis desplazado pasa desde el lecho 18 a un lecho fijo de material sorbente en partículas 20 dispuesto aguas abajo del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18 y dentro del primer recipiente 16. El material sorbente es adecuadamente una alúmina alcalinizada en forma de gránulos cuadrilobulares con 4 agujeros. El material sorbente es eficaz en la captura de contaminantes de halógeno y en la reducción del contenido de cloruro de la primera mezcla de gas desplazado. En esta realización, el material sorbente 20 soporta el lecho del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18 dentro del primer recipiente 16. El material sorbente 20 se puede dividir en dos o más zonas (no mostrado), teniendo cada una diferentes espacios vacíos y diferente caída de presión, lo que potencia el flujo de gas desplazado a través del lecho 20. Se evita la fuga de material sorbente 20 desde el recipiente 16 por medio de un colector de gas 22 dispuesto alrededor de la salida del recipiente. El colector de gas 22 comprende un elemento perforado, tal como una malla o pantalla perforada dimensionada para evitar que las partículas del material sorbente pasen a su través. La primera mezcla de gas desplazado empobrecida en halógeno se recupera desde la salida del primer recipiente de desplazamiento 16 y se alimenta a través del conducto 24 a un intercambiador de calor 26 en el que la temperatura de la primera mezcla de gas desplazado se ajusta a 170-300 °C. La primera mezcla de gas desplazado, empobrecida en halógeno y con la temperatura ajustada, se hace pasar desde el intercambiador de calor 26 a través del conducto 28 hasta una entrada en la parte superior de un segundo recipiente de desplazamiento 30 que contiene un segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua 32. El segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua 32 está en forma de un lecho fijo de un catalizador en partículas que contiene cobre. El catalizador en partículas que contiene cobre es adecuadamente un catalizador de desplazamiento de baja temperatura que contiene

5 cobre en forma de gránulos cilíndricos, tal como Katalco® 83-3X. La reacción de desplazamiento de gas de agua se produce a medida que la primera mezcla de gas desplazado pasa hacia abajo a través del lecho 32 para convertir al menos una porción del CO restante en CO₂ y formar hidrógeno. La segunda mezcla de gas desplazado pasa a través del lecho 32 a través de un lecho de soporte de esferas, gránulos o bloques cerámicos inertes 34 dispuestos por debajo del segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua 32 dentro del segundo recipiente de desplazamiento 30. El material de soporte cerámico puede ser adecuadamente esferas de alúmina de alta pureza tales como KATALCO® 92-1, comercializadas en diferentes tamaños por Johnson Matthey PLC. El material de soporte cerámico se puede dividir en dos o más zonas (no mostrado), teniendo cada una un tamaño de partícula y/o espacios vacíos diferentes, lo que potencia el flujo de gas desplazado a través del material de soporte del lecho 34. Se evita la fuga de material de soporte cerámico 34 desde el recipiente 30 por medio de un colector de gas 36 dispuesto alrededor de la salida del recipiente. El colector de gas 36 puede ser del mismo tipo que el usado en el primer recipiente de desplazamiento. El segundo gas desplazado 38, enriquecido en hidrógeno y aún más empobrecido en monóxido de carbono, se recupera desde una salida del segundo recipiente de desplazamiento 30 y se usa en procedimientos aguas abajo.

15 En la Figura 2 el lecho de material sorbente 20 bajo el lecho del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18 en la parte inferior del primer recipiente de desplazamiento 16, se divide en cuatro zonas 40, 42, 44 y 46. La primera y segunda zonas, 40, 42 comprenden capas cilíndricas horizontales de materiales sorbentes en partículas. La primera zona 40 está dispuesta inmediatamente debajo del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18. La segunda zona 42 está dispuesta inmediatamente debajo de la primera zona 40. La tercera y cuarta zonas, 44, 46 están dispuestas como lechos anulares por debajo de la segunda zona 42. La tercera zona 44 está dispuesta como un lecho anular externo en contacto con la pared del recipiente y la cuarta zona 46 como un lecho anular interno en contacto con el colector de gas 22. La primera zona puede estar separada del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua 18 mediante una malla o pantalla perforada (no mostrada). Si se desea, la primera y segunda zonas, 40, 42 pueden estar separadas entre sí mediante una malla o pantalla perforada, aunque con una clasificación adecuada del tamaño de partícula esto no es necesario. El tamaño de partícula de los materiales sorbentes en la primera y segunda zonas, 40, 42 puede ser el mismo, aunque en una realización preferente el tamaño de partícula de la segunda zona 42 es mayor que el de las partículas de la primera zona 40. La tercera zona 44 está separada de la cuarta zona 46 mediante una malla o pantalla perforada (no mostrada). Opcionalmente, la segunda y tercera zonas pueden estar separadas mediante una malla o pantalla perforada. La tercera zona 44 se llena con un material sorbente en partículas o partículas de un material del soporte del lecho cerámico inerte. Las partículas de material sorbente o de material del soporte del lecho cerámico inerte pueden tener el mismo tamaño de partícula que el material sorbente en la segunda zona 42, aunque en una realización preferente, el tamaño de partícula de la tercera zona 44 es mayor que el de las partículas de la segunda zona 42. La cuarta zona 46 se puede llenar con un material sorbente en partículas o partículas de un material del soporte del lecho cerámico inerte. Las partículas de material sorbente o de material del soporte del lecho cerámico inerte pueden tener el mismo tamaño de partícula que el material sorbente en la tercera zona 44, aunque en una realización preferente, el tamaño de partícula de la cuarta zona 46 es mayor que el de las partículas de la tercera zona 44. En una realización, la cuarta zona 46 está vacía de modo que hay un espacio vacío alrededor del colector de gas 22 definido por la malla o pantalla perforada, la cual puede estar reforzada adecuadamente. Esta disposición ofrece una caída de presión global reducida a través del lecho de material sorbente.

40 Durante el uso, la primera mezcla de gas desplazado que sale del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua catalizador 18 pasa a la primera zona 40 y después a la segunda zona 42. El material sorbente en la primera y segunda zonas elimina al menos una porción de los contaminantes de halógeno de la mezcla de gas desplazado a la temperatura de salida del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua. La mezcla de gas desplazado pasa a continuación a través de la tercera y cuarta zonas, 44, 46 al colector de gas 22 y después a la salida del recipiente 16.

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

45 Ejemplo 1

Se cargó un reactor de lecho fijo de laboratorio con 50 ml de un material sorbente de alúmina dopada con potasio que contenía un 2 % en peso de K₂O. Una mezcla de gas que simulaba una primera mezcla de gas desplazado y que comprendía (en base seca) un 55 % en volumen de hidrógeno, un 25 % en volumen de nitrógeno, un 4 % en volumen de monóxido de carbono y un 16 % en volumen de monóxido de carbono y vapor, se hizo pasar a través del material sorbente durante 25 días a un caudal de 1300 l/h, a una temperatura del reactor de 430 °C, a una presión de 3 MPa (30 bar) y a una relación en volumen de vapor con respecto al gas seco de 0,5:1. La concentración de HCl en la alimentación de gas era de 11,5 ppbv. No se detectó cloruro en el gas de salida, usando un tubo de ensayo de gases Kitagawa, a lo largo del periodo de ensayo. Tras finalizar el ensayo, el material sorbente se recuperó y se analizó para determinar el contenido de Cl. La porción de entrada contenía 330 ppm de Cl y la porción de salida 130 ppm de Cl. Se recogió también el agua condensada y se analizó para determinar el contenido de potasio mediante ICP OES. No se observó potasio en el condensado. Los resultados mostraban la eficacia y estabilidad del sorbente en la captura del HCl en las condiciones de salida de un primer recipiente de desplazamiento.

ES 2 761 231 T3

Ejemplo 2

Se modelaron diversas disposiciones de acuerdo con la Figura 2 para evaluar la caída de presión global (dP) a través del primer recipiente de desplazamiento que contenía diferentes materiales sorbentes y soportes cerámicos en partículas. Los datos relevantes de los soportes y los sorbentes se muestran en las tablas siguientes:

Tabla 1 - Datos de los soportes cerámicos

Código	DYPOR 607			KATALCO 92-1		KATALCO 90-1		
	FB	EC	FD	92-1G	92-1K	90-1E (Pequeño)	90-1H (Medio)	90-1J (Grande)
Diámetro/Anchura [mm]	16,0	40,0	85,0	25,0	75,0	25-50	50-100	100-200
Longitud [mm]	16,0	40,0	80,0	-	-	-	-	-
N.º de orificios de paso	1	1	1	-	-	-	-	-
Diámetro del orificio [mm]	7,0	14,0	35,0	-	-	-	-	-

Tabla 2 - Datos de los materiales sorbentes

Código	Material sorbente	
	Sorbente 1	Sorbente 2
Diámetro [mm]	13,0	16,0
Longitud [mm]	17,0	20,0
N.º de orificios	4	4
Diámetro del orificio [mm]	3,5	4,4

El DYPOR 607 está en forma de anillos cilíndricos, el KATALCO 92-1 está en forma de esferas y el Katalco 90-1 está en forma de bloques irregulares. Puesto que el material de soporte KATALCO 90-1 está hecho de bloques irregulares, su tamaño se da en forma de intervalo (90-1E = 25-50 mm, 90-1H = 50-100 mm, 90-1J = 100-200 mm). Los materiales sorbentes, Sorbente 1 y Sorbente 2, estaban en forma de cilindros con 4 agujeros y 4 estrías.

Recipiente de desplazamiento (l)

Un modelo de ordenador de un primer recipiente de desplazamiento (l) se basó en un recipiente de desplazamiento de alta temperatura que contenía un catalizador de desplazamiento de alta temperatura basado en hierro en partículas (Katalco 71-5/Katalco 71-6). Las condiciones eran las siguientes:

Flujo	224,6	te/h
Densidad	8,993	kg/m ³
Viscosidad	2,28 x 10 ⁻²	mPa.s
Relación final	4,426	

ES 2 761 231 T3

(continuación)

h1 profundidad de la zona 1 (40)	76,2	mm
h2 profundidad de la zona 2 (42)	25,4	mm
h3 profundidad de la zona 3 (44) hasta la parte superior del colector (22)	100,0	mm
h4 altura del colector (22)	528,6	mm
d1 diámetro del colector (22)	1028,6	mm
d2 diámetro de la zona 4 (46)	1428,6	mm
d3 diámetro del recipiente (16)	4080,0	mm

Tabla 3 - Resultados de la caída de presión del primer recipiente de desplazamiento (I)

	Comparativo	Ejemplo 2(a)	Ejemplo 2(b)	Ejemplo 2(c)	Ejemplo 2 (d)
	Soporte cerámico en las zonas 1-4	Sorbente en las zonas 1-2 y soporte cerámico en las zonas 3-4	Sorbente en las zonas 1-3 y soporte cerámico en la zona 4	Sorbente en las zonas 1-3 y soporte cerámico en la zona 4	Sorbente en las zonas 1-4
Zona 1	90-1 E	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1
Zona 2	90-1 E	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1
Zona 3	90-1 H	90-1 H	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1
Zona 4	90-1J	90-1J	90-1J	FD	Sorbente 1
dP - soporte [x 0,1 MPa]	0,027	0,029	0,050	0,037	0,167
dP - lecho [x 0,1 MPa]	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181
dP - total [x 0,1 MPa]	0,208	0,210	0,231	0,218	0,348
dP - soporte [%]	13 %	14 %	22 %	17 %	48 %

5 En la configuración comparativa, el material de soporte tiene una caída de presión de 0,0027 MPa (0,027 bar), que contribuye al 13 % de la caída de presión total (lecho de catalizador + soporte).

Si se sustituyen las zonas 1 y 2 por el Sorbente 1 protector de cloruro (Ejemplos 2(a)), la caída de presión aumenta en una cantidad insignificante (de 0,0027 MPa a 0,0029 MPa (de 0,027 a 0,029 bar)), y su contribución a la caída de presión total va del 13 % al 14 %.

10 La cantidad de material que se puede situar en las zonas 1 y 2 es limitada; por tanto, el Ejemplo 2(b) considera llenar también la zona 3 con el Sorbente 1 protector de cloruro. En este caso, la caída de presión del soporte aumenta hasta 0,005 MPa (0,05 bar) (un 22 % del total), lo que sigue considerándose aceptable.

Cuando el material actualmente en la zona 4 se sustituye por DYPOR 607 FD (Ejemplo 2(c)), la caída de presión mejora a 0,037 MPa (0,37 bar) (un 17 % del total).

ES 2 761 231 T3

El ejemplo 2 (d) ilustra lo que sucedería si el fondo del primer recipiente de desplazamiento se llenara con el Sorbente 1 protector de cloruro. En este caso, la caída de presión en el soporte sería mayor que en los otros ejemplos.

5 Este ejemplo demuestra que las zonas 1 y 2 se pueden llenar fácilmente con el protector de cloruro, y en caso de que estas zonas no sean lo suficientemente grandes, se puede llenar un volumen adicional grande de la zona 3 con el protector de cloruro en el fondo curvo del recipiente. En este caso, es preferente que el material de la zona 4 contenga un material de soporte cerámico de gran tamaño de partícula.

Recipiente de desplazamiento (II)

10 Un modelo de otro primer recipiente de desplazamiento (II) se basó en un recipiente de desplazamiento de alta temperatura que contenía un catalizador de desplazamiento de alta temperatura basado en hierro en partículas (Katalco 71-5/Katalco 71-6). Las condiciones eran las siguientes:

Flujo	213,7	te/h
Densidad	8,731	kg/m ³
Viscosidad	2,25 x 10 ⁻²	mPa.s
Relación final	3,52	
h1 profundidad de la zona 1 (40)	214,9	mm
h2 profundidad de la zona 2 (42)	190,8	mm
h3 profundidad de la zona 3 (44) hasta la parte superior del colector (22)	251,5	mm
h4 altura del colector (22)	215,9	mm
d1 diámetro del colector (22)	939,8	mm
d2 diámetro de la zona 4 (46)	1778,0	mm
d3 diámetro del recipiente (16)	3886,2	mm

Tabla 4 - Resultados de la caída de presión del primer recipiente de desplazamiento (II)

	Comparativo	Comparativo	Ejemplo (2e)	Ejemplo 2(f)	Ejemplo 2(g)	Ejemplo 2(h)
	Soporte cerámico en las zonas 1-4	Soporte cerámico en las zonas 1-4	Sorbente en las zonas 1-2; soporte cerámico en las zonas 3-4	Sorbente en las zonas 1-2; soporte cerámico en las zonas 3-4	Sorbente en las zonas 1-4	Sorbente en las zonas 1-3; soporte cerámico en la zona 4
Zona 1	FB	92-1G	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1	Sorbente 1
Zona 2	EC	92-1G	Sorbente 2	Sorbente 2	Sorbente 1	Sorbente 1
Zona 3	FD	92-1K	EC	FD	Sorbente 1	Sorbente 1
Zona 4	FD	92-1K	EC	FD	Sorbente 1	FD
dP - soporte [x 0,1 MPa]	0,031	0,161	0,105	0,038	0,605	0,062
dP – lecho [x 0,1 MPa]	0,192	0,192	0,192	0,192	0,192	0,192

ES 2 761 231 T3

(continuación)

	Comparativo	Comparativo	Ejemplo (2e)	Ejemplo 2(f)	Ejemplo 2(g)	Ejemplo 2(h)
	Soporte cerámico en las zonas 1-4	Soporte cerámico en las zonas 1-4	Sorbente en las zonas 1-2; soporte cerámico en las zonas 3-4	Sorbente en las zonas 1-2; soporte cerámico en las zonas 3-4	Sorbente en las zonas 1-4	Sorbente en las zonas 1-3; soporte cerámico en la zona 4
dP - total [x 0,1 MPa]	0,223	0,353	0,298	0,230	0,797	0,254
dP - soporte [%]	14 %	46 %	35 %	17 %	76 %	24 %

Los ejemplos comparativos presentan solo sistemas de soporte, y se puede observar que el sistema de soporte graduado produce una menor caída de presión.

- 5 El ejemplo 2 (e) sustituye las zonas 1 y 2 por los protectores de cloruro Sorbente 1 y Sorbente 2, y utiliza DYPOR 607 EC en la parte inferior del convertidor. La caída de presión ha aumentado claramente respecto al primer ejemplo comparativo, pero sigue siendo inferior a la solución con el segundo ejemplo comparativo.

Si se coloca una malla entre las zonas 2 y 3 (Ejemplo 2f), lo que permite llenar el fondo del recipiente con material de mayor tamaño, la caída de presión vuelve entonces a un valor un poco más alto que el del primer ejemplo comparativo.

- 10 El Ejemplo 2(g), en el que el Sorbente 1 se coloca en la totalidad de las 4 zonas, produce una mayor caída de presión que la de los ejemplos comparativos.

Si se coloca una pantalla de malla alrededor del colector de gas (22) para definir una zona 4 (46) y la zona 4 se llena con un material de tamaño muy grande (Ejemplo 2(h)), la caída de presión vuelve entonces a niveles aceptables y el resto del fondo del recipiente sigue estando completamente lleno con el protector de cloruro.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aumentar el contenido de hidrógeno de una mezcla de gas de síntesis que comprende hidrógeno, óxidos de carbono y vapor, que comprende las etapas de:
 - (i) hacer pasar la mezcla de gas de síntesis a una temperatura de entrada en el intervalo de 300-450 °C sobre un primer catalizador de desplazamiento de gas de agua dispuesto en un primer recipiente de desplazamiento para formar una primera mezcla de gas desplazado, y
 - (ii) hacer pasar la primera mezcla de gas desplazado a una temperatura de entrada en el intervalo de 170-300 °C sobre un segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua dispuesto en un segundo recipiente de desplazamiento para formar una segunda mezcla de gas desplazado,
 en el que el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua comprende cobre y el primer recipiente de desplazamiento contiene un material sorbente para capturar contaminantes de halógeno dispuesto aguas abajo del primer catalizador de desplazamiento de gas de agua.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de desplazamiento de gas de agua es un catalizador de desplazamiento de alta temperatura.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador de desplazamiento de alta temperatura comprende un catalizador que contiene hierro.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el segundo catalizador de desplazamiento de gas de agua es un catalizador de desplazamiento de baja temperatura que contiene cobre.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el procedimiento de desplazamiento de gas de agua se realiza de forma adiabática en el primer y el segundo recipientes de desplazamiento.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material sorbente comprende un material sólido que es más básico que el óxido de zinc.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material sólido más básico que el óxido de zinc comprende un compuesto básico de cualquier elemento del Grupo IA o del Grupo IIA de la Tabla periódica, distinto al berilio.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que el material sorbente comprende un material sólido que es más básico que el óxido de zinc soportado sobre un material portador.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material sorbente comprende al menos uno de óxido de sodio, carbonato de sodio, óxido de potasio o carbonato de potasio, soportado sobre un material portador seleccionado entre alúmina, sílice, titania, zirconia, ceria, magnesia u óxido de zinc, o una mezcla de los mismos, o un cemento refractario.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la concentración de compuesto alcalino en el material sorbente está en el intervalo de un 0,1 a un 10,0 % en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, calculado como óxido de sodio o como óxido de potasio.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material sorbente está presente en dos o más formas diferentes para potenciar el flujo del primer gas desplazado a través del material sorbente.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el material sorbente se proporciona en dos o más zonas, preferentemente en 2, 3 o 4 zonas.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que las zonas se proporcionan en forma de capas dentro del primer recipiente de desplazamiento.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el material sorbente se proporciona en forma de un lecho fijo de partículas que comprende una o más capas horizontales por encima de una o más capas anulares dispuestas alrededor de un colector de gas situado adyacente a una salida del recipiente.
15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la una o más capas anulares comprenden un material del soporte del lecho cerámico inerte y/o un material sorbente.

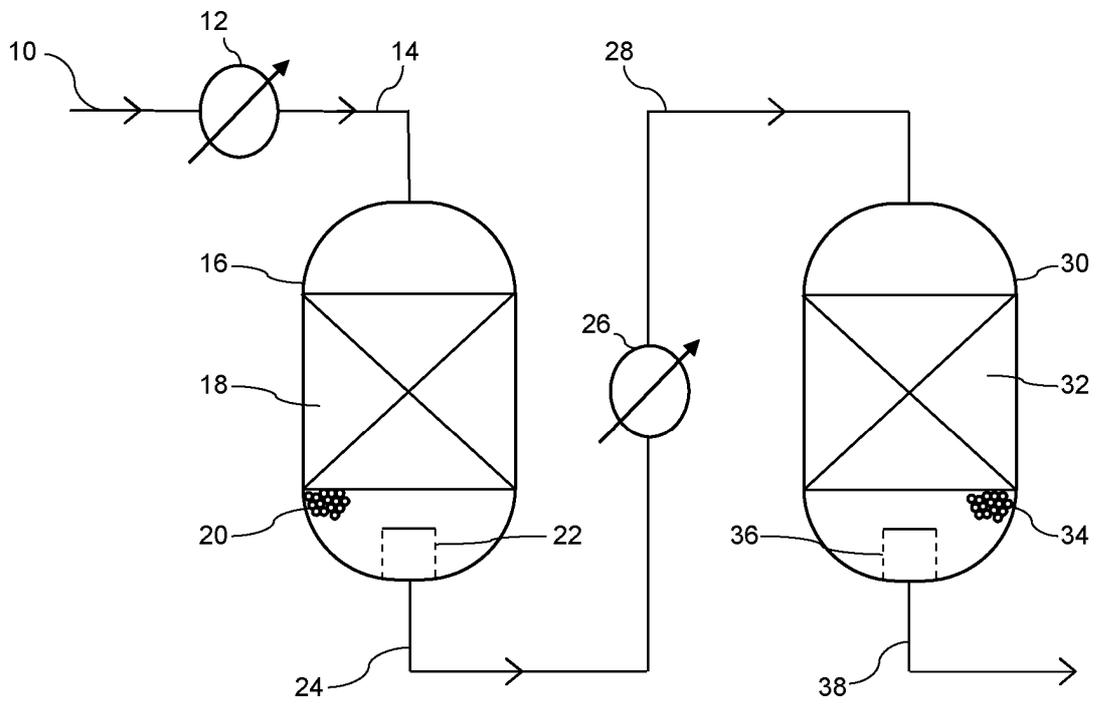


Figura 1

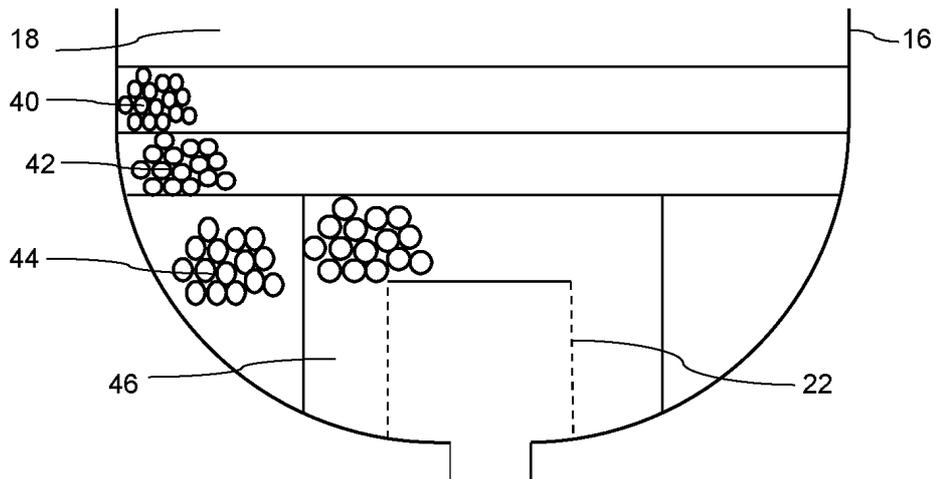


Figura 2