

280702

11 SE



PATENTE DE INVENCION

B.15611/15694/16088.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de transformación, mediante vapor, de hidrocarburos".

.....

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

.....

Este invento se refiere a procedimientos para la transformación de hidrocarburos, mediante vapor, y a los productos de aquéllos.

Este invento proporciona un procedimiento con-
5. tínuo para la transformación, mediante vapor, de hidro -

280702 1 SEP



- 2 -

- carburos de punto de ebullición a temperaturas de hasta 350°C, con preferencia entre los límites de 30°C a 220°C, para obtener gases mezclados que contengan hidrógeno y monóxido de carbono, que comprende el hacer reaccionar los
5. hidrocarburos con vapor, a una temperatura elevada, en presencia de una composición catalítica que contenga un metal del grupo del platino, presente como metal o como compuesto del mismo susceptible de reducirse al estado metálico, y un material inorgánico refractario "oxidico".
10. Por metal del grupo del platino, en esta Memoria, se indican los metales rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, y pueden utilizarse solos o mezclas de los mismos. El rodio, el platino y el paladio son metales del grupo del platino especialmente adecuados.
15. El metal del grupo del platino puede estar presente en la composición catalítica, en cantidades comprendidas entre 0,01% y 20% en peso, calculadas al estado de metal y basadas en el peso de la composición después de la calcinación a 900°C. Con preferencia, el metal del
20. grupo del platino se halla presente en cantidades variables desde 0,01% a 5% en peso, aproximadamente, calculadas como se ha dicho. Son especialmente útiles las proporciones comprendidas entre 0,01% y 2,5% en peso aproximadamente, del metal del grupo del platino, El rodio se
25. usa, preferentemente, en una proporción comprendida entre 0,05% y 0,5% en peso.
- El metal del grupo del platino puede incorporarse al material inorgánico oxidico, de distintos modos. Convenientemente, el material inorgánico y refractario,
30. oxidico, se impregna con el metal o un compuesto del mis-

11 SEP.



- 3 - 280702

- mo susceptible de reducirse al estado metálico, por ejemplo por inmersión de pedazos de material refractario en una solución de una sal del metal. En otro método, el metal del grupo del platino puede introducirse en la composición catalítica durante su preparación, por ejemplo por mezcla del material refractario con el metal o un compuesto del mismo susceptible de reducirse al estado metálico, y preparando luego los cuerpos deseados.
- 5.

- La alúmina y en especial la alúmina-gamma es un material inorgánico refractario y oxidico muy adecuado.
10. Pueden utilizarse también la alúmina alfa, la alúmina beta, el óxido de magnesio y el óxido de circonio. Una alúmina-gamma adecuada para usarse en la composición catalítica antes indicada, puede prepararse de acuerdo con la Soli-
15. cidad de patente británica n° 32.491/61, pendiente de resolución, de los mismos solicitantes. Si el metal del grupo del platino se halla presente en forma de un compuesto, éste puede convertirse en el metal, por ejemplo, calentándolo en una corriente de hidrógeno antes o durante el uso
20. de la composición del catalizador, en un procedimiento de transformación por vapor.

- De acuerdo con la solicitud de patente británica, pendiente, n° 20.652/60, de los mismos solicitantes, con objeto de reducir la cantidad de carbono depositada
25. en la composición catalítica cuando se usa en un proceso de transformación mediante vapor, es ventajoso que se halle presente en la composición un compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, en una proporción equivalente a 0,05%-11% en peso del óxido de potasio presente en la
30. composición después de calcinar a 900°C. Convenientemente,

11 SEP 1948

- 4 - 280702

- el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, es el óxido o un compuesto susceptible de descomponerse en el óxido por ejemplo en el proceso de transformación por vapor y/o que sea alcalino en solución acuosa. Se prefiere los hidróxidos y los carbonatos, pero pueden usarse también los nitratos y bicarbonatos. El potasio y el sodio son metales alcalinos adecuados. El compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, puede incorporarse a la composición catalizadora, de un número distinto de modos y en varias etapas de su preparación. Convenientemente, como en los ejemplos 5 y 6 siguientes, el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, puede introducirse en la preparación del componente alúmina-gamma del catalizador. En otro método, la composición catalizadora se impregna con el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, por ejemplo por inmersión de la composición catalizadora en una solución del compuesto.
5. Se prefiere los hidróxidos y los carbonatos, pero pueden usarse también los nitratos y bicarbonatos. El potasio y el sodio son metales alcalinos adecuados. El compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, puede incorporarse a la composición catalizadora, de un número distinto de modos y en varias etapas de su preparación. Convenientemente, como en los ejemplos 5 y 6 siguientes, el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, puede introducirse en la preparación del componente alúmina-gamma del catalizador. En otro método, la composición catalizadora se impregna con el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, por ejemplo por inmersión de la composición catalizadora en una solución del compuesto.
 10. Convenientemente, como en los ejemplos 5 y 6 siguientes, el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, puede introducirse en la preparación del componente alúmina-gamma del catalizador. En otro método, la composición catalizadora se impregna con el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, por ejemplo por inmersión de la composición catalizadora en una solución del compuesto.
 15. Se impregna con el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, por ejemplo por inmersión de la composición catalizadora en una solución del compuesto.

- Se prefiere que el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, se halle presente en una proporción equivalente al 1% como mínimo, en peso, del óxido de potasio, si la composición catalizadora contiene hasta el 5% en peso de sílice, y como mínimo al 3% en peso de la misma, si contiene como mínimo 10% de sílice, con las cantidades correspondientes si se hallan presentes otras proporciones de sílice.
20. Se prefiere que el compuesto de metal alcalino o alcalino-férreo, se halle presente en una proporción equivalente al 1% como mínimo, en peso, del óxido de potasio, si la composición catalizadora contiene hasta el 5% en peso de sílice, y como mínimo al 3% en peso de la misma, si contiene como mínimo 10% de sílice, con las cantidades correspondientes si se hallan presentes otras proporciones de sílice.
 25. Se hallan presentes otras proporciones de sílice.

- Las formas del catalizador pueden ser cualesquiera de las formas corrientes; pedazos, polvos, corpúsculos, son las más resistentes mecánicamente, y los anillos dan lugar a una caída de presión inferior en el proceso de transformación por vapor.
30. Las formas del catalizador pueden ser cualesquiera de las formas corrientes; pedazos, polvos, corpúsculos, son las más resistentes mecánicamente, y los anillos dan lugar a una caída de presión inferior en el proceso de transformación por vapor.



- La aplicación preferida de este procedimiento, es a los hidrocarburos prácticamente saturados; pero puede aplicarse también a hidrocarburos saturados que contengan una pequeña proporción, o sea hasta el 50%, con preferencia hasta el 20%, de hidrocarburos no saturados o aromáticos. El procedimiento resulta especialmente útil para la transformación de hidrocarburos normalmente líquidos. Así, puede utilizarse un producto de destilación directa del petróleo de punto de ebullición comprendido entre 30°C y 220°C o incluso de 270°C. Los gases licuados de petróleo y los gases naturales, pueden usarse también como materia prima. El producto puede contener además de CO y H₂, hasta el 38%, por ejemplo de 8% a 20%, de CO₂ en volumen.
- 5.
- 10.
15. La temperatura puede ser convenientemente del orden de 500°C a 1000°C, o de 600°C a 1000°C; resulta especialmente adecuada la de 700°C a 900°C. La presión puede ser, por ejemplo, del orden de 1 a 50 atmósferas absolutas, siendo especialmente conveniente la de 1 a 25 atmósferas absolutas.
- 20.
- En la transformación mediante vapor, la temperatura adecuada de trabajo depende de la presión empleada, y de la composición del gas que se desea obtener, como producto del procedimiento. En general, para obtener gases que tengan una gran proporción de H₂ y de CO, es conveniente una temperatura de 700°C a 800°C.
- 25.
- La relación de vapor puede ser, por ejemplo, de 1,5 a 6 y con preferencia es de 2 a 5 y para relaciones de vapor inferiores a 5 aproximadamente se prefiere que en la composición catalítica exista un compuesto de
- 30.



metal alcalino o alcalino-férreo, para reducir la formación de carbono. Por la expresión "relación de vapor", se indica el número de moléculas de vapor por átomo de carbono en el hidrocarburo en reacción.

5. Este invento puede aplicarse también a la producción de gases que contengan metano, partiendo de materias primas que no contengan metano, realizando las operaciones en las condiciones antes descritas, excepto el empleo de temperaturas del orden de 550°C a 750°C y presiones superiores a 7 kg/cm² absolutas, y relaciones de vapor reducidas tales como de 1,5 a 4, especialmente de 2 a 3, a la vez que la velocidad espacial se mantiene suficientemente baja para convertir prácticamente todo el material de partida.
- 10.
15. Se prefiere que la materia prima a transformar mediante vapor, esté prácticamente libre de azufre, o sea que contenga como máximo 10 partes por millón en peso, aunque puede útilmente contener de 1 a 5 partes por millón de ese cuerpo para reducir la formación de carbono.
20. Sin embargo, las composiciones catalizadoras utilizadas en este invento, en especial las que contienen paladio y platino, tienen un grado útil de tolerancia de azufre, y es posible llevar a cabo la transformación mediante vapor con ellas, en materiales de partida que contengan por ejemplo entre 10 partes por millón y 500 partes por millón de azufre, en peso, aunque con eficiencias algo reducidas, como evidencian las inferiores producciones de gas. Además, estas composiciones, catalizadoras, tienen la ventaja de que el descenso en eficiencia no es permanente, ya que
25. cuando se sustituyó el material de partida que contenía
- 30.



azufre, por material desulfurado, recuperó su actividad normal.

EJEMPLO 1

La composición catalizadora se preparó bien por:

5. a) Impregnación de alúmina-gamma en forma de corpúsculos de 4,8 mm con platino, por inmersión en una solución de cloruro de platino, seguida por caldeo en una corriente de hidrógeno a una temperatura de unos 300°C para descomponer el cloruro de platino al estado de metal; y
10. b) o mezclando alúmina-gamma pulverizada y una solución acuosa de ácido cloroplatínico en las proporciones deseadas, secando a 110°C, comprimiendo la mezcla para obtener los corpúsculos de 4,8 mm, y calentando luego a 600°C para descomponer en metal el compuesto de platino.
15. Los hidrocarburos líquidos, prácticamente libre de insaturación o de fínica y acetilénica y de azufre, y de un punto de ebullición de 40°C a 156°C, se transformaron mediante vapor con una relación de vapor de 2 a 5, en presencia de las composiciones catalíticas platino-alúmina,
20. que contenían distintas cantidades de platino, preparadas como anteriormente y bajo las condiciones de reacción especificadas a continuación:
- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| Presión de salida | 12,6 kg/cm ² absoluta |
| Volumen del catalizador en masa | 50 ml. |
25. Ritmo de alimentación de hidrocarburo líquido 40 ml/hora
- La actividad de la composición catalizadora tal como se indica en esta y en las tablas siguientes se mide en un experimento separado, como porcentaje de gas metano
30. convertido en una relación de vapor de 3 a 12,6 kg/cm²



absoluta, y 750°C, con el metano circulando a razón de 100 litros/hora sobre una capa de 50 ml de catalizador.

La conversión de metano se define como

$$\text{Ritmo de metano de entrada} - \% \text{ metano o} \\ \text{gas de salida} \times \text{ritmo gas salida.}$$

Ritmo metano entrada

Catali- zador	Actividad (porcentaje conversión metano)	Relación de vapor	Composición del gas producto: % volumen				
			H ₂	CO	CO ₂	C _n H _{2n+2}	Indetermi- nados
<u>Catalizador preparado por impregnación (preparación como antes)</u>							
2% Pt	36.0	5	57	6.4	14.2	18.5	3.9
"	"	3	57.5	9.0	15.0	17.0	1.5
"	"	2	56.0	9.0	14.0	14.6	6.4
1% Pt	48.8	5	52.8	10.0	13.6	21.0	2.6
"	"	4	58.1	6.3	18.0	15.6	2.0
"	"	3*	60.3	6.2	18.2	13.6	1.7
0.5% Pt	39.4	5	51.9	8.1	11.8	22.6	5.6
"	"	4	44.2	7.2	12.2	25.0	11.4
"	"	3*	55.7	7.8	14.5	17.4	4.6
<u>Catalizador con platino introducido antes de la nodulación (preparado como antes)</u>							
2% Pt	61.1	5	61.2	6.0	17.4	11.8	3.6
"	"	4	54.0	7.0	16.4	14.3	8.3
"	"	3	40.6	7.2	13.6	26.6	12.0
"	"	2	51.2	12.2	12.0	18.8	5.8

* Indicación de principio de depósito de carbono.

Predominantemente metano.

EJEMPLO 2

Las composiciones catalíticas se prepararon por los métodos antes descritos para las composiciones catalí



ticas de platino-alúmina, excepto que se utilizó una sal de paradio, nitrato de paradio, en lugar de cloruro de platino.

Se hicieron una serie de ensayos experimentales análogos a los antes descritos y en las mismas condiciones de la composición catalítica platino-alúmina, con las composiciones catalíticas paladio/alúmina que contenían cantidades variables de paladio, y los resultados obtenidos figuran en la tabla siguiente:

Catalizador	Actividad (% conversión metano)	Composición del gas producto: % volumen					Indeterminados
		Relación de vapor	H ₂	CO	CO ₂	$\frac{C}{n} H_{2n+2}$	
<u>Catalizador preparado por impregnación</u>							
2% Pd	47.2	5	61.4	9.6	15.8	11.4	1.8
"	"	4	61.0	4.8	14.5	9.8	9.9
"	"	3	59.6	10.0	16.0	12.2	2.2
"	"	2.5*	60.2	9.0	16.0	13.4	1.4
1% Pd	30.0	5	64.2	7.0	17.0	9.4	2.6
"	"	4	56.8	7.6	16.3	12.4	6.9
"	"	3	56.0	8.0	15.8	17.6	2.6
"	"	2.5	53.2	9.4	14.0	16.2	7.2
"	"	2	55.6	10.0	14.8	17.4	2.2
0.5% Pd	21.2	5	61.7	8.4	16.8	10.1	3.0
"	"	4	64.1	10.3	15.2	6.3	4.1
"	"	3	56.0	11.8	14.5	15.7	2.0
"	"	2*	41.6	14.2	8.2	33.0	3.0

I Predominantemente metano.

* Hubo evidencia de depósito de carbono sobre el catalizador.

11 SEP

280702



- 10 -

El objeto de este ejemplo es demostrar que las composiciones catalíticas de este invento, de las que son ejemplos las composiciones catalíticas platino/alúmina y paladio/alúmina de los ejemplos 1 y 2 respectivamente,

5. acusan tolerancia para el azufre.

Se realizó una serie de ensayos experimentales en los que un destilado ligero, mezclado con distintas cantidades de azufre, se hizo pasar, a razón de 40 ml. por hora y con una relación de vapor de 3, sobre una

10. capa de 40 ml de las distintas composiciones catalizadoras. La temperatura se conservó a 750°C. Cada una de las tres composiciones catalizadoras platino/alúmina, se ensayó con destilado ligero libre de azufre y luego con

15. destilado ligero que contenía, respectivamente, 0,25, 50, 100 y 200 partes por millón de azufre. Los resultados se indican en la Tabla I siguiente. Al cambiar los productos introducidos, el catalizador se activó haciendo pasar alternativamente vapor e hidrógeno, durante un período de 2 horas como mínimo. En el caso de la composición catalítica

20. 1% platino/alúmina, el nivel de azufre en el producto introducido se alimentó y se disminuyó en experimentos consecutivos, con el intento de descubrir cualquier pérdida permanente de actividad. Se ensayaron dos composiciones catalíticas paladio/alúmina con destilado ligero libre

25. de azufre y luego con destilado ligero que contenía 100 y 200 partes por millón de azufre. Los resultados se indican en la Tabla II siguiente:



TABLA 1

Composición del catalizador	Contenido de azufre partes por millón	Alimentación de gas, litros/hora	Análisis medio del gas				
			H ₂	CO	CO ₂	C _n H _{2n+2}	Insaturados
2% platino impregnado/alúmina	Nada	34.6	58.3	11.6	9.1	10.2	10.2
"	10	26.1	52.7	8.2	9.3	13.6	15.8
"	25	23.2	54.2	11.7	6.4	14.2	13.5
"	50	21.7	43.5	9.6	3.8	19.7	21.6
"	100	21.9	45.8	7.3	5.1	21.7	19.1
"	200	17.7	42.7	4.9	4.6	20.1	27.2
1% platino impregnado/alúmina	Nada	31	61.8	11.8	12.6	7.6	6.2
"	10	24	53.6	9.0	10.0	11.8	15.6
"	25	18.7	51.8	8.6	9.6	13.2	16.8
"	50	34.0	61.8	13.6	10.2	8.6	5.8
"	100	23.3	49.4	7.4	8.2	15.6	19.4
"	200	23.5	59.4	14.0	9.4	10.0	7.0
"	25	33.6	58.4	11.6	10.8	9.8	9.4
"	10	60.7	65.7	18.2	9.8	4.3	1.8
"	Nada	48.0	61.8	16.8	10.0	7.4	4.0
0,5% platino impregnado/alúmina	Nada	44.5	68.3	11.4	12.9	5.0	2.1
"	10	21.2	47.6	15.0	3.3	16.8	16.8
"	25	23.5	49.3	12.4	3.9	15.7	18.3
"	50	20.0	41.9	7.7	3.7	21.5	24.9
"	100	13.4	38.7	6.7	4.4	23.3	26.9
"	200	19.6	39.6	4.4	4.2	22.9	28.7



280702

TABLA 2

Composición del catalizador	Contenido de azufre partes por millón	Alimentación de gas, litros/hora	Análisis medio del gas				
			H ₂	CO	CO ₂	C _n H _{2n+2}	Insaturados
2% paladio/alúmina (nodulado)	0	66.2	67.2	17.2	11.0	3.8	11.0
"	100	24.8	46.2	7.0	4.8	15.8	26.2
"	200	15.9	47.2	7.0	6.6	18.0	21.2
0,5% paladio/alúmina (nodulado)	0	37.3	57.1	15.0	9.4	12.1	6.2
"	100	19.9	47.3	8.9	6.7	19.3	17.7
"	200	12.3	48.3	13.2	7.7	15.6	15.1

El aumento en la producción de gas y la mejora en su composición lógica al disminuir el nivel de azufre de la materia prima introducida de destilado ligero, al pasar sobre la composición de 1% de platino/alúmina, desde 200 partes por millón a Nada, indica que no existe pérdida permanente de actividad catalítica cuando se trabaja con una materia prima de elevado contenido de azufre.

EJEMPLO 4

Se mezcló íntimamente alúmina-gamma pulverizada, con una solución al 2% de cloruro de paladio, y una solución al 0,5% de hidróxido potásico, y la mezcla se comprimió para obtener nódulos de 4,8 mm. Estos se secaron a 120°C y luego se calentaron a 400°C para descomponer la sal de paladio pasándola a metal. La actividad de la composición catalítica, medida por el procedimiento, que implica la transformación del metano por medio del vapor,

19 SEP 1963

280702

descrito en el ejemplo 1 anterior, fué de 42,3. La actividad de la composición catalítica platino/alúmina correspondiente se comprobó que era de 50,5.

EJEMPLO 5

5. Se mezcló monohidrato de alúmina seco formado calentando trihidrato de alúmina a 400°C, con carbonato de sosa y polvo de aluminio en la proporción 81 : 9 : 10 en peso, y se impregnó con 0,025% de óxido de torio en peso. Esta mezcla se nodulizó y los nódulos se impregnaron con
10. más óxido de torio en una cantidad de 0,075 en peso. Los nódulos impregnados se calentaron a 750°C en nitrógeno y luego se calentaron a esta temperatura en presencia de vapor, durante 15 horas. Los nódulos se sumergieron en solución de tricloruro de rodio que contenía 0,4 g de rodio por 100 cc, y se secaron a 120°C. Los nódulos así preparados, tenían una proporción de rodio de 0,1% en peso.
15. Se vaporizó un destilado ligero de un punto de ebullición de 30°C a 170°C y que prácticamente no contenía azufre (menos de una parte por millón en peso) a razón de 55 ml/hora y se mezcló con el vapor de agua alimentado a razón de 75 ml/hora. La mezcla, que tenía una relación de vapor como antes se define, de 3, se introdujo en un convertidor de 19 mm de diámetro interno, que contenía 50 ml de catalizador en forma de nódulos de 3,2
20. mm. La presión en el convertidor, se conservó a 12,6 kg/cm² absoluta, y la temperatura del gas, a la salida, se mantuvo a 750°C.
25. En estas condiciones se realizó la conversión completa del destilado ligero en gas, y no se depositó
30. carbono sobre el catalizador durante 24 horas de trabajo.



280702

El gas resultante tenía la composición volumétrica siguiente:

CO₂, 12%; CO, 14,2%; H₂, 57,8%; CH₄, 16%.

El procedimiento anterior se repitió con distintas cantidades de vapor para proporcionar relaciones de vapor de hasta 5 inclusive, como se ha definido anteriormente. En cada uno de los casos se consiguió la conversión completa y en ningún caso se depositó carbono sobre el catalizador.

EJEMPLO 6

Se mezclaron íntimamente, y se prepararon en forma de pequeñas plaquitas, 570 g de Al₂O₃.H₂O obtenidos calentando trihidrato de alúmina a 450°C durante 4 horas, 63 g de carbonato de sosa, 70 g de polvo de aluminio que atravesaba el tamiz normal británico de 200 mallas, y 14 g de grafito en polvo. Las plaquitas se machacaron y el material machacado se comprimió para formar nódulos de 4,8 mm que se calentaron en nitrógeno a 300°C y luego se calentaron, en presencia de vapor, a 750°C durante 3 horas. Los nódulos se sumergieron en agua para convertir el aluminio no aliterado, por ejemplo durante 24 horas. A continuación se secaron a 120°C. El exámen por rayos X demostró que los nódulos estaban constituidos en gran parte por alúmina-gamma. Se sumergieron rápidamente 330 g de los nódulos secos en solución de cloruro de rodio que contenía 0,8 g de rodio por 100 ml, y finalmente se secaron a 120°C. La composición catalizadora tenía las propiedades siguientes:

Resistencia al aplastamiento

(M.V.C.S.) 347 lb (límites, 290-410 lb)

(M.H.C.S.) 32 lb (límites, 1- 43 lb)

Análisis químico

30.

Na₂O

2.4 %



Rh 0,08 %

Al₂O₃ aprox. 96 %

Datos micrométricos

Extensión superficial m²/g 102

5.

Densidad real g/cc 3,27

Densidad de partículas g/cc 1,58

Volúmen poros cc/g 0,327

Radio poros A² 64

10.

Utilizando el proceso de transformación mediante vapor y las técnicas descritas en el Ejemplo 5, se realizaron ensayos con relaciones de vapor variables de 5 a 2. La composición del gas producto en la relación de vapor adecuada, se indica en la tabla siguiente:

Relación de vapor	Ritmo salida gas	Composición gas, % en volúmen				Temperatura °C.	
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
15.	5	151	16.0	9.2	69.0	5.6	705
	4	166	17.6	8.6	69.3	4.2	745
	3	161	14,8	12.3	63.9	9.0	727
	2	120	14.2	13.8	60.4	11.6	757

20.

Se obtuvo una conversión del 100% y no se advirtió depósito de carbono en la composición catalítica durante el ensayo de 24 horas.

EJEMPLO 7

25.

En 54 ml de una solución de cloruro de rodio que contenía 1,7 g de rodio por 100 ml, se sumergieron 450 g de anillos de óxido de magnesio calcinado a 1500°C. La solución completa se adsorbió por los anillos.

30.

Una serie de los anillos tratados, se impregnaron con hidróxido potásico por inmersión en 100 ml de solución que contenía 30 g de hidróxido potásico seguida por escu -



rrido y secado a 120°C. La composición catalítica tenía la composición centesimal siguiente, en peso:

Rh, 0,23%; K₂O, 1,6%; MgO 98,17%

El resto de los anillos no se trataron con hidróxido potásico. Estas composiciones catalíticas se utilizaron en un proceso de transformación mediante vapor,

5. utilizando las mismas técnicas descritas en el Ejemplo 5. Se realizaron ensayos con varias relaciones de vapor, comprendidas entre 2 y 5. La composición del gas obtenido como producto en algunas de estas relaciones de vapor, se indica a continuación.

Catalizador	Relación de vapor	Ritmo salida gas l/hora	Composición gas % en volumen				Temperatura °C
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
15. Composición catalizador tratado con KOH	5.0	135	16.6	6.0	58.6	13.2	750
"	3.0	94	16.2	8.6	50.5	20.7	752
20. Composición catalizador sin tratar	5.0	126	14.0	11.0	64.0	9.4	761
"	2.0	117	14.2	15.9	44.7	25.2	767

EJEMPLO 8

Se impregnó alúmina alfa, preparada calcinando

25. alúmina a una temperatura comprendida entre 1500 y 1550°C, con cantidades distintas de rodio o rodio y platino, por inmersión de la alúmina alfa en una sal adecuada, y un álcali tal como hidróxido o carbonato de sodio. Las distintas composiciones catalíticas obtenidas se sometieron a un proceso de transformación mediante vapor, de propano, en las
- 30.



280702

condiciones de reacción especificadas a continuación.

Presión de salida - Atmosférica

Volúmen catalizador en masa - 10 o 20 ml

Ritmo alimentación vapor - 74 ml/hora

Ritmo alimentación propano - 13 l/hora

5.

El gas obtenido como producto para las distintas composiciones de catalizador, tenía la composición indicada en la tabla siguiente:

10.	Catalizador	Volúmen catalizador ml.	Composición gas salida			
			CO ₂	CO	H ₂	Saturación
	0.2% Rh + Al ₂ O ₃ + 0.5% Na ₂ CO ₃	10	17.8	4.8	69.8	7.4
	" " + 1% Na ₂ CO ₃	10	18.6	3.8	70.4	8.4
15.	" " + 2% Na ₂ CO ₃	10	17.8	4.1	72.0	5.5
	0.1% Rh + 0.1% Pt + Al ₂ O ₃ + 1% Na ₂ O	10	9.2	11.0	58.2	20.0
	0.75% Rh + 0.025% Pt + Al ₂ O ₃ + 0.5% Na ₂ O	10	14.2	7.2	65.0	13.3
	0.75% Rh + 0.05% Pt + Al ₂ O ₃ + 0.5% Na ₂ O	10	17.0	5.1	70.0	7.9
20.	0.175% Rh + 0.025% Pt + Al ₂ O ₃ + 0.5% Na ₂ O	10	15.8	5.8	69.4	7.8
	0.15% Rh + 0.075% Pt + Al ₂ O ₃ + 0.5% Na ₂ O	10	16.8	5.0	66.8	12.8

EJEMPLO 9

25.

Se sumergieron nódulos de 3,2 mm de diámetro interno, de alúmina-beta, en 100 ml de una solución de cloruro de rodio que contenía 1,6 g de rodio por 100 ml, de tal modo que los nódulos tratados contenían 0,2% de rodio.

30.

La composición catalítica preparada del modo an-



280702

terior, se sometió a la acción del vapor durante seis horas y luego se redujo calentando otras seis horas a 750°C. A continuación se utilizó en un proceso de transformación, por medio del vapor, de un destilado ligero

- 5. de punto de ebullición de 40 a 156°C, en las condiciones de reacción especificadas.

Presión salida - atmosférica.

Temperatura catalizador salida - 730°C.

Ritmo alimentación hidrocarburo líquido - 55 ml/h.

- 10. Relación de vapor - 3.

El gas producto tenía la composición centesimal siguiente:

CO₂, 16,5; CO, 10; H₂, 65; C_nH_{2n+2} 8,5; "n", 1.

EJEMPLO 10

- 15. Se sumergió óxido de circonio en forma de nódulos de 3,2 mm de diámetro interno, en una solución de cloruro de rodio que contenía este metal en una proporción tal que los nódulos tratados contenían 0,2% de rodio. La composición catalítica así preparada se sometió a la acción del vapor durante una período de 12 horas y luego se redujo calentando el vapor durante otro período de 12 horas.

- 20. La composición catalítica activada, se utilizó a continuación en un proceso de transformación por vapor, en condiciones idénticas a las descritas en el ejemplo 9.

La composición del gas producto, fué la siguiente:

CO₂, 15,6; CO, 11; H₂, 65,7; C_nH_{2n+2} 7,5; "n", 1.

- 30. NOTA



Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

5. de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a las solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra, con números y fechas, respectivamente, 32490/61 de 11 de septiembre 1.961; 39607/61 de 6 de noviembre 1.961, y
10. 19097/62 de 17 de mayo 1.962; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE TRANS -
15. FORMACION, MEDIANTE VAPOR, DE HIDROCARBUROS"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- "Procedimiento de transformación, mediante vapor, de hidrocarburos" de punto de ebullición hasta 350°C, caracterizado por comprender el hacer reaccionar

20. el hidrocarburo a una temperatura elevada, en presencia de una composición catalítica que contenga un metal del grupo de platino, en forma metálico o de un compuesto del metal susceptible de reducirse a la forma metálica, y un material inorgánico refractario, "oxídico".

25. 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1º, caracterizado porque el metal del grupo del platino que figura en la composición catalítica, es el rodio.

30. 3º.- Procedimiento, según reivindicación 2º, caracterizado porque el rodio se halla presente en la composición catalítica, en una cantidad de 0,05% a 0,5%



calculada en forma de peso de rodio y basada en el peso de la composición, después de calcinar a 900°C.

5. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el metal del grupo del platino presente en la composición catalítica, es rutenio, paladio, osmio, iridio o platino.

10. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el rutenio, paladio, osmio, iridio, o platino están presentes en la composición catalítica en cantidades de 0,01 % a 5 % calculadas con respecto al peso del metal y basadas en el peso de la composición después de calcinar a 900°C.

15. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque el rutenio, paladio, osmio, iridio o platino se hallan presentes en la composición catalítica en proporciones ponderales de 0,1% a 2,5%, calculados como se ha dicho.

20. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material refractario, inorgánico y oxídico presente en la composición catalítica, es alúmina, magnesia u óxido de circon.

25. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque el material inorgánico refractario y oxídico, se halla presente prácticamente en forma gamma.

30. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 7ª y 8ª, caracterizado porque el material del grupo de platino se halla presente en la composición catalítica, en una cantidad de 0,01% a 5%, calculado como peso del metal del grupo de platino y basada



en el peso de la composición, después de calcinar a 900°C.

10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos están prácticamente saturados.

5. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos son hidrocarburos saturados que contienen además una pequeña proporción de hidrocarburos insaturados o aromáticos.

10. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos hierven a una temperatura del orden de 30 a 220°C.

15. 13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de aplicación es de 500 a 1000°C.

14ª.- Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque la temperatura de aplicación es de 700 a 900°C.

20. 15ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión es de 1 a 50 atmósferas absolutas.

25. 16ª.- Procedimiento, según reivindicación 15ª, caracterizado porque la presión es de 1 a 25 atmósferas absolutas.

17ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de vapor es de 1,5 a 6, y la denominación relación de vapor tiene el significado antes indicado.

30. 18ª.- Procedimiento, según cualquiera de las

280702¹¹



- 22 -

reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos contienen de 10 a 500 partes de azufre por millón.

19ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición catalítica contiene un compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo, para reducir la formación de carbono.

20ª.- "Procedimiento de transformación, mediante vapor, de hidrocarburos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 SEP. 1962

IMPERIAL CHEMICAL
INDUSTRIES LIMITED.-

GOMEZ ACEBO Y MODEL