



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. B. 16202/16233/16552.

289933

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de una composición catalizadora para la reforma de vapores".

Solicitante:

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

Este invento se refiere a procedimientos para la reforma de vapores de hidrocarburos, a catalizadores para usarse en estos procedimientos y al producto de estos últimos. Se relaciona especialmente con la producción de gases útiles para la fabricación de gas indus-

5.



trial o corriente.

289933

- Los catalizadores comercialmente disponibles para la reforma de hidrocarburos, por el aprovechamiento indicado contienen a menudo níquel y un material de soporte. Entre estos materiales de soporte, figuran la magnesia, el caolín y un agente hidráulico de trabazón. Puede utilizarse cobalto en lugar de níquel, pero en general proporciona catalizadores de actividad muy inferior. Un objeto de este invento es mejorar la actividad de dichos catalizadores. Otro objeto de acuerdo con una característica principal de este invento, es proporcionar catalizadores muy activos a temperaturas adecuadas para la producción de gases que contengan una proporción apreciable de metano.
5. Este invento proporciona una composición catalítica de reforma de vapores de hidrocarburos, que comprende níquel o cobalto presentes en forma metálica o de un compuesto de níquel o de cobalto reducible a metal, un material refractario de soporte y un metal del grupo del platino presente en forma metálica o de compuesto del mismo, reducible a metal, en una cantidad pequeña, suficiente para aumentar la actividad de la composición catalítica.
10. Este invento proporciona un procedimiento para la reforma de vapores de hidrocarburos de punto de ebullición hasta 350°C y con preferencia, del orden de 30 a 350°C haciendo reaccionar dichos hidrocarburos con vapor a elevada temperatura, en presencia de la composición catalizadora antes indicada, para proporcionar gases mezclados que contengan CO y H₂.
15. Este invento proporciona una composición catalítica de reforma de vapores de hidrocarburos, que comprende níquel o cobalto presentes en forma metálica o de un compuesto de níquel o de cobalto reducible a metal, un material refractario de soporte y un metal del grupo del platino presente en forma metálica o de compuesto del mismo, reducible a metal, en una cantidad pequeña, suficiente para aumentar la actividad de la composición catalítica.
20. Este invento proporciona un procedimiento para la reforma de vapores de hidrocarburos de punto de ebullición hasta 350°C y con preferencia, del orden de 30 a 350°C haciendo reaccionar dichos hidrocarburos con vapor a elevada temperatura, en presencia de la composición catalizadora antes indicada, para proporcionar gases mezclados que contengan CO y H₂.
25. Este invento proporciona una composición catalítica de reforma de vapores de hidrocarburos, que comprende níquel o cobalto presentes en forma metálica o de un compuesto de níquel o de cobalto reducible a metal, un material refractario de soporte y un metal del grupo del platino presente en forma metálica o de compuesto del mismo, reducible a metal, en una cantidad pequeña, suficiente para aumentar la actividad de la composición catalítica.
30. Este invento proporciona un procedimiento para la reforma de vapores de hidrocarburos de punto de ebullición hasta 350°C y con preferencia, del orden de 30 a 350°C haciendo reaccionar dichos hidrocarburos con vapor a elevada temperatura, en presencia de la composición catalizadora antes indicada, para proporcionar gases mezclados que contengan CO y H₂.



289933

La presencia de un metal del grupo del platino,

aumenta sensiblemente, en general, la actividad de un catalizador de níquel o cobalto sobre soporte refractario, siendo en general el aumento muy superior a la actividad del metal del grupo del platino, por si mismo.

5.

Además, en algunos casos, especialmente cuando se utiliza rutenio, la presencia del metal o compuesto citado puede reducir la tendencia del catalizador al depósito de carbono, especialmente a las temperaturas inferiores, o sea, por debajo de 650°C, a condición de que la cantidad de dicho metal no sea demasiado elevada.

10.

De acuerdo con una característica preferida

de este invento, se proporciona un procedimiento para la modificación o reforma de vapores de hidrocarburos, para la producción de gases que contengan cantidades apreciables de metano, útiles en la obtención de gas industrial y especialmente en el que el hidrocarburo de temperaturas de ebullición hasta 350°C, con preferencia del orden de 30 a 350°C, y en especial hidrocarburos que hiervan entre 30 y 170°C, se hace reaccionar con vapor a una temperatura del orden de 450 a 700°C, preferentemente de 550 a 675°C, a una presión manométrica superior a 7 kg/cm²

15.

y a una relación de vapor inferior a 4, en presencia de una composición catalizadora de modificación o transformación en vapor, que comprenda níquel o cobalto presente en forma metálica o de compuesto reducible a metal, un material refractario, de soporte, y un metal, platino o rutenio o un compuesto de ellos, reducible a metal, en proporción de 0,001 a 0,5 % en peso, con preferencia de 0,002 a 0,1 % del mismo.

20.

25.

30.

289933



De acuerdo con otra característica de este invento, en la composición catalizadora antes indicada, se halla presente también una pequeña proporción de un compuesto de metal alcalino térreo, por cuyo medio se reduce la tendencia de la composición a catalizar el depósito de carbono.

5.

Por metal del grupo del platino, en esta memoria, se indica cualquiera de los metales rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o mezclas de los mismos. Los metales del grupo del platino, preferidos a causa de su eficacia, son el rodio, el platino y el rutenio. El metal del grupo del platino puede estar presente en una cantidad variable desde 0,001 a 0,5 % en peso.

10.

Para los mejores resultados en el empleo más económico de metal del grupo del platino, se prefiere utilizar entre 0,002 y 0,1 del mismo.

15.

El metal del grupo del platino puede incorporarse en la composición catalizadora, de distintos modos. Convenientemente, una composición catalizadora que contenga níquel o cobalto, y un manantial refractario de soporte, con preferencia en su estado no reducido, se impregna con el metal o un compuesto reducible del mismo, poniendo en contacto la composición con una solución de dicho compuesto, por ejemplo una sal, tal como nitrato de rodio (se usaron los cloruros en algunos de los ejemplos a continuación citados, dada su disponibilidad, pero el empleo de estos metálicos del grupo del platino que contengan halógenos, se evita con preferencia, ya que estos cuerpos son venenos para el catalizador y pueden dar lugar a la corrosión de la instalación).

20.

25.

30.

-5-
289933



- Quando se incorpora un compuesto de metal del grupo del platino en el catalizador, impregnándolo, se prefiere que el metal del grupo del platino esté presente en forma de anión libre de halógeno, no hidrolizado, en solución acuosa neutra. Así, el platino figura convenientemente en la forma de un nitrito complejo, tal como $H_2Pt(NO_2)_4$ o una sal del mismo, y el rutenio se encuentra convenientemente en forma de per-rutenato. Si el metal del grupo del platino se coloca sobre un material refractario de soporte, con impregnación, el compuesto de níquel o cobalto puede disponerse sobre él, al mismo tiempo o después, como se desee. En otro método, el metal del grupo del platino puede introducirse en la composición catalizadora durante su preparación, por ejemplo mezclando el metal o un compuesto reducible del mismo, con el barro húmedo o torta del filtro de los compuestos precipitados de níquel o de cobalto.
- 5.
- 10.
- 15.

- La composición catalizadora puede contener, convenientemente, de 3 a 80%, con preferencia de 5 a 50%, en peso, de níquel o cobalto calculado al estado de NiO o CoO respectivamente y, con preferencia, de 95 a 50% en peso de material óxido refractario, calculado con respecto al peso del catalizador, después de calcinar a $900^\circ C$.
- 20.

- La composición catalítica, más preferentemente, contiene entre 12 y 31% de níquel o cobalto, calculado como se ha indicado al estado de óxido de níquel o de cobalto. Por ejemplo alrededor de 18% es una proporción conveniente.
- 25.

- De acuerdo con la ulterior característica de este invento, la composición catalizadora contiene tam-
- 30.

-289933



- bien un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, en una cantidad de, por lo menos 0,5% en peso, calculado con respecto al peso equivalente de K_2O , como se ha indicado. Corrientemente, y convenientemente, la
5. cantidad de compuesto de metal alcalino o alcalino té rreo, no excede de una proporción equivalente al 11% en peso de óxido potásico. La composición catalizado- ra, con preferencia, contiene un compuesto de metal al- calino o alcalino térreo, en una proporción equivalen- te a, entre 1 y 7% en peso de óxido potásico, calculado como se indicó. Una mezcla de compuestos de metal alcalino y metal alcalino térreo, es también susceptible de usarse. En este caso, la preparación de cada compuesto metálico alcalino y alcalino térreo, se indica como can- tidad equivalente de óxido de potasio expresada como se indicó, y estas cantidades se suman. Convenientemente, el compuesto metálico alcalino o alcalino térreo, se añ a de en forma de óxido o de un compuesto susceptible de pa- sar a óxido por caldeo, por ejemplo en las condiciones
10. usadas, por la reducción del compuesto de níquel o co- balto, o por reforma mediante calor. Se prefieren los hidróxidos, pero pueden también usarse los carbonatos, bicarbonatos y las sales orgánicas.
15. En el caso de que el catalizador contenga al-
20. go de un óxido ácido tal como sílice, por ejemplo de 5% a 2% o menos, de un catalizador sobre la base de alúmina y magnesia, la proporción de compuesto metálico alcalino y alcalino térreo, por ejemplo óxido, es con preferencia no inferior a la cantidad equivalente al 1% en peso de
25. óxido potásico. En el caso de un catalizador que conten
- 30.

- En el caso de que el catalizador contenga al- go de un óxido ácido tal como sílice, por ejemplo de 5% a 2% o menos, de un catalizador sobre la base de alúmina y magnesia, la proporción de compuesto metálico alcalino y alcalino térreo, por ejemplo óxido, es con preferencia no inferior a la cantidad equivalente al 1% en peso de óxido potásico. En el caso de un catalizador que conten
- 25.
- 30.

289533



- ga una proporción apreciable de un óxido ácido tal como sílice, por ejemplo más del 10% tal como de 10 a 20% en peso por ejemplo de un catalizador sobre arcilla de porcelana y alúmina y/o magnesia, la proporción de compuesto alcalino o alcalino térreo, con preferencia, no es inferior a la cantidad equivalente al 3% en peso de óxido potásico, de tal modo que el óxido ácido esté suficientemente neutralizado para reducir efectivamente cualquier depósito de carbono. Para cantidades intermedias de óxido ácido, por ejemplo de 5 a 10% de sílice, se utilizan, con preferencia, cantidades intermedias adecuadas de compuesto metálico alcalino o alcalino térreo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Cuando se halla presente metal alcalino o alcalino térreo en el catalizador, han de adoptarse precauciones para impedir la interacción entre el mismo y el compuesto metálico del grupo del platino, así como para evitar la hidrólisis del último. Así, por ejemplo, si un catalizador que contenga un material de soporte, y óxido de níquel, se impregna primero, por ejemplo, con un hidróxido de metal alcalino y se seca, y luego se impregna con ciertos compuestos de metales del grupo del platino, tal como H_2PtCl_6 ó $Rh(NO_3)_3$, el catalizador tiende a comportarse como si no se hubiera añadido el metal del grupo del platino. Si el orden de impregnación es el contrario, el catalizador tiende a comportarse como si no se hubiera añadido el hidróxido de metal alcalino, y se obtienen efectos intermedios de los aditivos, si ambos se añaden juntos. Estos efectos se reducen sin embargo apreciablemente, o se eliminan, si el metal del grupo del

289533



- platino presenta la forma de un anión libre de halógeno, no hidrolizados en solución acuosa. Otro medio para reducir o eliminar estos efectos, consiste en hacer reaccionar el compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, con el material de soporte, antes de la impregnación con el compuesto del metal del grupo del platino. Esto puede realizarse calentando el material de soporte con un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, con el soporte a una temperatura elevada, antes de mezclarse el compuesto de níquel o cobalto con el soporte, como en la Solicitud pendiente de patente británica nº 20.637/63 de la misma sociedad solicitante, o después de mezclar el compuesto de níquel o cobalto con aquél, como en la solicitud pendiente de patente británica nº 18.187/62 de la misma sociedad.
5. Con preferencia, a causa de ser más eficaces, se utiliza un metal alcalino y se prefiere el potasio por su eficacia y coste razonable. Son también eficaces el litio y el sodio.
10. El material refractario de soporte, puede elegirse por ejemplo de los óxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio, silicio (en forma combinada) titanio, zirconio, torio o cromo, o una mezcla o compuesto de dos o más de estos óxidos. Los óxidos de bario, estroncio y calcio se hallan presentes, con preferencia, en forma combinada. Si se hallan presentes en forma de óxidos libres, resulta conveniente que esté también presente un agente hidráulico de aglomeración tal como cemento aluminoso o cemento Portland, ya que así se obtiene un catalizador más enérgico. Se prefiere un cemento aluminoso, tal como "Ciment Fondu" (marca comercial registrada), a causa de la ausencia práctica de sílice y del fraguado más rápido. Un material refractario de soporte muy
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- satisfactorio, comprende magnesia y alúmina o un alúmino-silicato, por ejemplo caolin. El empleo de un alúmino-silicato que contenga material refractario de soporte proporciona tipos de catalizador de resistencia mecánica relativamente elevada. Si no se precisa una alta resistencia mecánica, se prefiere evitar el empleo de materiales que contengan silicio. El material refractario de soporte puede consistir, predominantemente o por completo, en cemento aluminoso, pero esto tiene el inconveniente de que existe una tendencia a desintegrarse en forma de polvo. Cuando está presente el cemento aluminoso, la proporción ponderal del mismo, con preferencia, ha de ser de 20 a 60% del peso combinado del óxido de níquel y de otros materiales refractarios de soporte.
5. Cuando el compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo es fácilmente soluble en agua, se prefiere aplicarlo tratando la composición catalizadora, con preferencia en estado no-reducido, con una solución acuosa del compuesto, pero si se desea, el catalizador reducido puede tratarse en una solución acuosa del mismo.
10. Sin embargo si se emplean compuestos relativamente insolubles de los metales alcalinos o alcalino-térreos, tales como los óxidos, hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos, entonces pueden introducirse en la composición catalizadora, durante su preparación, por ejemplo mezclándolos con el barro húmedo o torta del filtro de los compuestos precipitados de níquel o cobalto. Por ser relativamente insolubles, no se arrastran por lavado en ninguna proporción apreciable, durante el proceso de fabricación. En el caso de catalizadores sobre la base de magnesia y alúmina y/o caolín, son adecuados del 1 al 5% de óxido de cal-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

289533



cio, de 2 a 5% de óxido de bario ó de 1,5 a 5% de óxido de estroncio.

5. Los tipos de catalizador pueden ser de cualquier forma corriente, pero con preferencia, son amulares, a causa de la menor caída de presión que permiten en el caso de fabricación de gas de síntesis, y, con preferencia son nódulos pequeños de actividad aumentada a causa de su mayor superficie expuesta, en el caso de fabricación de gas que contenga metano a temperaturas inferiores.
10. El catalizador puede prepararse, por ejemplo, precipitando un compuesto de níquel o cobalto, fácilmente descomponible al estado de óxido, por caldeo, por ejemplo carbonato de níquel o cobalto, desde una solución caliente de un compuesto de estos metales, tal como nitrato de níquel o de cobalto, por medio de un reactivo adecuado, por ejemplo solución de carbonato de sodio, y añadiendo a la pasta, con agitación constante el material refractario de soporte, tal como caolín y polvo de magnesia, con preferencia en forma de suspensión acuosa. La mezcla calentada, diluida con más agua, si es preciso, se filtra y la torta del filtro se lava para eliminar el álcali, se seca y luego se calcina a unos 400°C. El producto molido se mezcla por ejemplo con el tercio de su peso de cemento aluminoso, se granula y luego se machaca para obtener granos pequeños, que se mezclan con un poco de grafito y se gradulan nuevamente. Los gránulos se calientan en una atmósfera húmeda, a una temperatura moderada, se impregnan, con agua para fraguar el cemento, se secan y luego se sumergen en solución acuosa de un compuesto de metal soluble alcalino o alcalino térreo, por ejemplo potasa caústica, y se secan. Los gránulos secos, se sumergen
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



a continuación en una solución de un compuesto del metal del grupo del platino, y la mezcla se agita. Los gránulos impregnados, del metal del grupo del platino, se secan a una temperatura moderada, por ejemplo 120°C.

5. Como variante, en el procedimiento anterior, la mezcla puede mezclarse con una cantidad de agua ligeramente inferior (sobre una base ponderal, a la cantidad de cemento aluminoso antes de la granulación, y realizar ésta sin grafito. Los gránulos se rocían con agua y se dejan endurecer por, ejemplo durante 3 días. A continuación se tratan por inmersión en una solución acuosa de un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, soluble, durante un corto tiempo, para admitir la cantidad deseada de álcali, o se rocían varias veces con esa solución. Los gránulos, después de secar lo, se impregnan con un compuesto de un metal del grupo del platino, por el mismo método antes descrito.
- 10.
- 15.

Un segundo tipo de catalizador se prepara de modo análogo al que acaba de describirse, pero como óxidos refractarios se utilizan alúmina y magnesia mezcladas.

20. La composición catalizadora preparada puede activarse (reducirse), por caldeo en una corriente de hidrógeno o durante el empleo, en un proceso de transformación de vapores, por cuyo medio, por ejemplo, el óxido de níquel se reduce a níquel y/o el compuesto del metal del grupo del platino, se reduce a la forma metálica.
- 25.

- La aplicación preferida de este procedimiento es a los hidrocarburos prácticamente saturados, pero puede también aplicarse a hidrocarburos saturados que contengan además una pequeña proporción, por ejemplo hasta el 20 % de hidrocarburos insaturados o aromáticos. Resulta especialmente
- 30.



5. útil en su preferida, para transformar vapores de hidrocarburos, normalmente líquidos, en condiciones por ejemplo de bajas relaciones de vapor en las que tiende a presentarse el depósito de carbono. Así, puede utilizarse un destilado de petróleo, de destilación directa, de punto de ebullición del orden de 30 a 220°C o incluso hasta 270°C.
- Pueden usarse también como material de partida, los gases licuados de petróleo y los gases naturales. El producto puede contener además, CO y H₂, hasta 38 %, por ejemplo de 8% a 20% en volumen de CO₂.
10. Para la producción de gas de síntesis o que contenga poco metano, la temperatura puede ser convenientemente del orden de 600 a 1000°C, siendo especialmente adecuada la de 700 a 900°C. La presión puede ser, por ejemplo, del orden de 1 a 50 atmósferas absolutas, siendo especialmente conveniente la de una a 25 atmósferas absolutas. La temperatura adecuada de trabajo depende de la presión utilizada y de la composición del gas que se desea obtener como producto del procedimiento. En la práctica, para obtener gases que tengan una elevada proporción de H₂ y CO, es generalmente conveniente una temperatura de 700 a 800°C. La relación de vapor puede estar comprendida por ejemplo, entre 1,5 y 6, y con preferencia, es de entre 2 y 5. Por la denominación de relación de vapor se indica el número de moléculas de vapor empleadas por átomo de carbono en el hidrocarburo de reacción.
15. Este invento puede aplicarse a la producción de gases que contengan cantidades apreciables de metano, útiles en la fabricación de gas corriente partiendo de materiales sin metano, procediendo a temperaturas del orden de 450 a 700°C,
- 20.
- 25.
- 30.



289533

con preferencia de 550 a 675°C, presiones manométricas de 7 Kg/cm² y relaciones de valores reducidas tales como 1,5 a 4, especialmente de 2 a 3, a condición de mantener la velocidad espacial suficientemente baja para la conversión de prácticamente todos los hidrocarburos.

5.

Así, para la producción de gas que contenga proporciones de metano del orden de 20 a 40%, por ejemplo, a fin de obtener un gas adecuado para la distribución en las poblaciones, se prefiere que la presión utilizada en

10.

el proceso de transformación sea, por lo menos, de 7 kg/cm² manométrica y con preferencia superior a 24,5 kg/cm² manométrica. Además, para aumentar la cantidad de metano en el gas producto, se prefiere utilizar una relación de vapor

15.

lo más baja posible compatible con la evitación de depósito indebido de carbono sobre la composición catalizadora. Así, como antes se indicó, son adecuadas las relaciones de vapor del orden de 1,5 a 4, y, especialmente, las comprendidas entre 2 y 3,

20.

Debe observarse que muchos de los ejemplos que figuran a continuación, son del tipo de ensayo realizados a la presión atmosférica y, a menudo, en condiciones energéticas de relación de vapor y velocidad especial con objeto de comprobar las capacidades de la composición catalizadora.

25.

En las condiciones de utilización práctica, se emplean con preferencia presiones más elevadas y velocidades espaciales inferiores.

30.

En general, al aumentar la proporción de platino o rutenio en el catalizador, la actividad aumenta rápidamente hasta el máximo, después de lo cual las cantidades aumentadas del platino o rutenio, de precio elevado, no pro-

289933



porciona beneficio ulterior y, en algunos casos, puede favorecer el depósito aumentado de carbono sobre el catalizador. Así, en muchos casos, son convenientes las proporciones de platino del orden de 0,005 a 0,02 % y proporciones de rutenio del orden de 0,01 a 0,05 %.

5.

Se ha observado que la proporción de formación de carbono sobre la composición catalizadora, a 500°C, es menor que a 600°C. Para la composición catalizadora níquel/caolín/magnesia/platino/óxido de potasio utilizada en el ejemplo 6 siguiente, se observó que el depósito de carbono aumentaba rápidamente por encima de 570°C. Así pues, se prefiere para una composición catalizadora de esta naturaleza el empleo de una temperatura del orden de 470°C a 570°C.

10.

Para la composición catalizadora níquel/sílice/platino del ejemplo 6, el aumento rápido correspondiente en el depósito de carbono, se realizó por encima de unos 625°C y, por tanto, para una composición de esta naturaleza se prefiere trabajar a una temperatura del orden de 470°C a 625°C. Se cree que el límite superior de temperatura está relacionado con la superficie específica de la composición catalítica. En general, se prefiere trabajar a una temperatura de 470°C que a la temperatura en la que, en las condiciones de relación de vapor, velocidad espacial y presión usadas, empieza a aumentar rápidamente el grado de depósito de carbono. Esta temperatura puede averiguarse con facilidad experimentalmente en cualquier caso dado.

15.

20.

25.

Se ha observado también que la adición de hidrógeno a los gases de alimentación, disminuye la tendencia al depósito de carbono, sin disminuir apreciablemente la actividad de la composición catalizadora. Esto es sorprendente

30.



ya que en el caso de composiciones catalizadoras, análogas que no contengan platino o rutenio, la adición de hidrógeno a los gases de introducción, parecía disminuir la actividad de la composición catalizadora y, a la vez, aumentar el depósito de carbono.

5.

La composición catalizadora no debe calentarse a una temperatura elevada después de reducirse el platino de la misma al estado metálico, de lo contrario se sintetiza o aglomera y la actividad se reduce. En general, se prefiere no calentar la composición catalizadora en estas condiciones, por encima de 700° C y, con más preferencia, a una temperatura no superior a 650°C. Como norma general de trabajo es mejor no calentar la composición catalizadora durante los tratamientos, antes de empezar la reforma o transformación.

10.

a temperaturas prácticamente superiores a las que el catalizador alcanzará durante el proceso de reforma en vapor.

15.

La composición catalizadora, con preferencia, no debe contener azufre o halógenos, y si el metal del grupo del platino se dispone sobre la composición catalizadora al estado de haluro, el halógeno, con preferencia se elimina por un tratamiento de pre-reducción con hidrogeno, antes de usar la composición catalizadora. La alimentación de hidrocarburos no debe contener más de 10 partes por millón de azufre y, para la preparación de gas para poblaciones, se prefiere que contengan tan poco azufre como sea prácticamente posible, por ejemplo menos de 5 partes por millon, en peso.

20.

25.

Constituyen procedimientos convenientes para la preparación de gas para poblaciones los de etapa sencilla de las solicitudes de patente británica nº 32.288/62 y los de fase doble de las solicitudes de patente británica nº 32.289/62

30.

289933



y 32.290/62 de los mismos solicitantes, en cada uno de cuyos procedimientos, la composición catalizadora empleada, (en cualquier etapa), está de acuerdo con este invento.

Ejemplo 1

5.

Se preparó, del modo siguiente, una composición catalizadora, de acuerdo con este invento.

10.

Una solución de nitrato de níquel que contenía 40 kg. de níquel, diluidos en 700 litros de agua caliente, se calentó a 75°C, con agitación, y a la mezcla se añadieron, con agitación, 800 litros de una solución que contenía 93,5 kg de carbonato sódico a 75°C, o sea, un ligero exceso. Cuando la precipitación fué completa, se hallaba presente, con objeto de evitar pérdida de níquel, un exceso de, como

15.

mínimo, 0.5 g de Na_2CO_3 por 100 ml de líquido madre. A la mezcla se le añadieron, con agitación constante, 66,5 kg de caolín molido, y 29 kg de magnesia en polvo (MgO) en forma de pasta en 500 litros de agua. Después de diluir la mezcla resultante, con 200 litros de agua caliente y de mezclar íntimamente, se filtró y el material recogido en el filtro se lavó con agua caliente hasta liberarlo prácticamente por completo de álcali.

20.

25.

La torta del filtro se secó y luego se calentó de 410 a 420°C, durante 7 horas. El producto se molió y se mezcló perfectamente con "Ciment Fondu" (Marca Comercial Registrada) en la relación ponderada de 20:8, y la mezcla se granuló, machacándose los gránulos para obtener un material que atravesará el tamiz No. 8 de la Especificación Normal Británica. Este material se mezcló con 2% en peso de grafito y se granuló en una máquina granuladora rotativa. Los gra

30.

289933



milos se calentaron luego a 250°C, en presencia de vapor, durante 12 horas.

5. Los gránulos enfriados se sumergieron en agua durante 24 horas, se secaron a 100°C y después de enfriarse se sumergieron durante unos 30 minutos en potasa cáustica acuosa que contenía 52 g de KOH/100 ml. Luego se sumergieron en solución de tricloruro de rodio que contenía aproximadamente 0,6 de rodio por 100 ml y la mezcla se sometió a agitación. Los gránulos húmedos se secaron a continuación a 120°C. La composición catalizadora preparada, como anteriormente se indica, tenía la composición centesimal siguiente; en peso.

	SiO ₂	12,0
	Al ₂ O ₃	21.1
15.	CaO	9.2
	MgO	11.3
	Na ₂ O	0.2
	SO ₃	0.3
	Fe ₂ O ₃	4.3
20.	NiO	17.4
	K ₂ O	5.8
	Rh	0.07

Pérdida a 900°C 18.3

25. Se vaporizó un destilado ligero de punto de ebullición 30°C - 170°C y que prácticamente no contenía azufre, a razón de 25 ml/hora y se mezcló con vapor de la alimentación de agua, a 114 ml/hora. La mezcla, que tenía una relación vapor: hidrocarburo como antes se indicó de 5:1, se introdujo en un tubo de 25,4 mm de diámetro interno que contenía 10 ml de catalizador preparado como anteriormente para
- 30.

289933



la reforma en vapor. El tubo se calentaba uniformemente en un horno, de tal modo que la temperatura del gas saliente, era de 700°C. La presión a la salida del aparato de transformación, era la atmosférica. En estas condiciones, existía una conversión del 98% del destilado ligero en gas, que se obtenía a razón de 99 litros/hora, con un pequeño depósito de carbono, en comparación con una conversión del 88% y 79 litros/hora para un catalizador análogo que no contenía rhodio. El gas resultante tenía la composición volumétrica siguiente.

5.	CO ₂	15.0
	CO	12.6
	H ₂	69,4
	CH ₄	2.1
15.	C _n H _{2n}	0.5
	O ₂	0.3

A 600°C, las conversiones fueron de 74 y 60% para el catalizador que contenía rhodio y el que no lo contenía con proporciones de gas de 67 a 47 litros/hora, respectivamente. Se preparó un catalizador análogo que contenía 0,14% de rhodio, que demostró prácticamente la misma actividad que el catalizador con un contenido de 0,07% de ese metal.

Ejemplo 2

25. Se preparó un catalizador de modo análogo al citado en el ejemplo 1, excepto que antes de añadir el cloruro de rhodio, dicho catalizador se calentó durante 4 horas a 700°C. A continuación se impregnaron con solución de cloruro de rhodio dos muestras D y C del catalizador que, junto con una muestra A que contenía rhodio, se ensayaron en las con

289933



diciones indicadas en el ejemplo 1, a 500°C. Los contenidos de rhodio y los resultados se indican en la tabla siguiente:

Catalizador	A	B	C
5. % de rhodio	0	0.03	0.05
Conversion a 500°C	72	84	88
Proporción de gas	52	60	60

10. Un catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 1, que no se calentó antes de la impregnación con la solución de cloruro de rhodio, para contener 0,14 de ese metal tenía, a 500°C, una actividad solo ligeramente aumentada con respecto a un catalizador exento de rhodio.

Ejemplo 3

15. Una composición catalizadora de óxido de níquel/caolín/magnesia/cemento aluminoso, se preparó añadiendo nitrato de níquel a una solución de carbonato sódico a 75°C y agitando el carbonato básico de níquel precipitado, con caolín y magnesia. La mezcla se filtró a continuación y se lavó hasta eliminar el material alcalino. La torta del filtro se secó, se calentó a 410 - 420°C durante varias horas, se movió, se mezcló con, aproximadamente 30% en peso de "Cement Fondu" (Marca Comercial Registrada) (constituido por 37% - 40% de Al_2O_3 , 37 - 40% de CaO, 5 - 6% de SiO_2 , 12% Fe_2O_3 y 2 - 8% de otros materiales) se granuló en seco, los gránulos se machacaron, se tamizaron, se añadió el 2% de grafito y el material se granuló de nuevo en forma de gránulos de 4,8 mm de diámetro. A continuación se secaron los gránulos a 250°C, con vapor, para estabilizar el cemento. El catalizador tenía la

20

25.

30. composición siguiente: SiO_2 , 13%; Al_2O_3 , 23%; CaO 10%; MgO,



289933

12,35%; Na₂O, 0,2%; SO₃, 0,3%; Fe₂O₃, 4,5%; NiO, 18,9%;
pérdida ponderal a 900°C, 18,5%.

5. Los gránulos se trataron con soluciones de cloro de platino y se secaron. Se prepararon de este modo dos catalizadores A y B; el primero contenía 0,007% de platino y el segundo, 0,042% de platino.

10. Las actividades de los catalizadores y de un catalizador de óxido de níquel/caolín/magnesia se ensayaron a 500°C y a 600°C, utilizando una velocidad espacial del hidrocarburo líquido de 1,0 volumen/volumen/hora, y una relación de vapor de 2,5 con un volumen de catalizador de 25 ml en la transformación en vapor de un producto ligero de destilación directa de petróleo, de punto de ebullición de 30 - 170°C.

15. Antes del ensayo los catalizadores se sometieron a la acción del vapor durante una hora a 500°C, y luego se redujeron con vapor a hidrógeno durante 90 minutos a 500°C. Los resultados figuran en la Tabla 1.

20.

25.

30.

Tabla 12 8993
Análisis de Actividad



Temperatura, °C	500			600		
	sin tratar 0	A 0.007	B 0.042	sin tratar 0	A 0.007	B 0.042
<u>Producto</u>						
Agua líquida ml/hora	50	34.5	33	35	29	25
Hidrocarburo ml/hora	12	2	2	1	0,5	trazas
caudal gas, litros/hora	46	65	68	95	90	95
<u>Análisis, %</u>						
CO ₂	19.5	20.0	18.6	13.6	14	11.8
CO	5.3	6.0	7.0	14.3	13.8	17.8
CH ₄	2.9 *	11.2	9.4	1.5 *	3.2 *	1.2 *
H ₂	71.3	62.5	64.0	68.8	68.5	68.2
C _n H _{2n}	<0.1	<0.1	0.2	0.3	<0.1	<0.1
O ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
<u>Conversión-%</u>	52	92	92	96	98	100
rendimiento (CO+H ₂) ₂	38	47	51	84	79	87
<u>Notas:</u>	Catalizador sin descar- gar, pasó al ensayo a 600°C			Algo de depósito de carbo- no.	ligero depósi- to de Carbono	ligero depósi- to de carbono

* La baja concentración de metano es el resultado de la elevada ve-
 locidad espacial que no permite que los productos lleguen al equili-
 brio. A velocidades espaciales inferiores, se forma mucho más meta-
 no.

289933



La tendencia a formar carbono de los catalizadores A y B, y el catalizador sin tratar, se ensayó a 600°C (análisis de "duración" del catalizador) utilizando una velocidad espacial de 9 para el hidrocarburo líquido y una relación de vapor de 2, con un volumen de catalizador de 10 ml. Antes de ensayarlo, el catalizador se sometió a la acción del vapor y se redujo como anteriormente. Los resultados figuran en la Tabla 2.

5.

Tabla 2

Análisis de duración del catalizador

Catalizador tipo % de platino.	sin tratar 0	A 0.007	B 0.042
15. <u>Temperatura 600°C.</u>			
Duración del ensayo (minutos)	30	32	18
Caudal de gas de escape (litros/hora)	200	300 - 210	240 - 180
Total de gas de escape (litros)	93	143	63
Hidrocarburo recuperado, %	33	52	15
20. <u>Notas:</u>	Catalizador obstruido con carbono	Catalizador obstruido con carbono	Catalizador obstruido con carbono
25. Periodo en servicio antes de la obstrucción (minutos)	30	32	18

30.

Todos los ensayos se realizaron a la presión atmosférica, utilizando el mismo destilado ligero de petróleo.

Las Tablas indican que a 500°C, la presencia de platino en el catalizador aumenta en alto grado la actividad y la proporción de metano producido hallándose el gas más pro

289533



rino al equilibrio en el catalizador más activo. A 600°C, la actividad crece de nuevo, pero el contenido de metano no se afecta apreciablemente. A 600°C, la duración del catalizador A es prácticamente la misma del catalizador sin tratar.

5. El catalizador B, sin embargo, que contiene una cantidad aumentada de platino, depositó carbono más rápidamente que ninguno de los demás catalizadores.

10. Debe observarse que el ensayo de depósito de carbono se realiza en condiciones severas de elevada velocidad espacial y reducida relación de vapor, con objeto de fomentar la formación de carbono. En la práctica deben usarse con preferencia velocidades espaciales inferiores y/o relaciones de vapor superiores.

Ejemplo 4

15. A la composición catalizadora preparada como en el ejemplo 3, de óxido de níquel/calcin/magnesia, se le añadió solución de cloruro de platino, y la composición se secó. Junto con una composición sin tratar los análisis fueron:

20. Catalizador sin tratar, U - 0% de platino
Catalizador tratado, C - 0,01% de platino.

25. Los catalizadores se trataron con vapor a 500°C y se redujeron con vapor e hidrógeno a 500°C y luego se ensayó su actividad (Tabla 3) o se sometieron a la acción del calor y se redujeron a 750°C, y se ensayaron con respecto al depósito de carbono (tabla 4) en ambos casos, como en el ejemplo 3. En estos ensayos, se observó el efecto del hidrógeno gaseoso inyectado en los gases introducidos. Los ensayos se realizaron a la presión atmosférica, utilizando el mismo destilado ligero de petróleo que se usó en el ejemplo 3.
- 30.

Tabla 3

Ensayos de Actividad



289933

Temperatura °C	500				600			
Tipo del Catalizador	U	U	C	C	U	U	C	C
% porcentaje del platino.	0	0	0.01	0.01	0	0	0.01	0.01
Hidrógeno introducido en el aparato, l/hora	0	25	0	16	0	25	0	25
Producto:								
Agua líquida; ml/hora	41	50	34	35	28	30	28.5	34
Hidrocarburo ml/hora	7	15.5	2.2	1	0.5	0.5	0	0
Caudal de gas l/hora*	49	30	71	69	96	102	95	88
Análisis % CO ₂	21	19.0	19.0	18.0	13.0	12.5	12.0	10.2
CO	4.8	7.3	5.2	6.9	14.4	16.3	16.3	17.4
CH ₄	5.5	7.7	10.2	12.3	3.0	3.3	1.4	3.6
H ₂	68.4	60.7	63.6	60.9	67.8	66.2	68.2	67.4
C _n H _{2n}	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
O ₂	<0.1	0.4	<0.1	0.5	1.0	0.3	0.3	0.5
Conversión %	72	46	91	96	98	98	100	100
Rendimiento (CO→H ₂)%	38	22	52	50	84	90	85	79
Notas:			Depósito de carbono muy ligero.	Depósito de carbono ligero	Catalizador obstruido con carbono	Depósito de carbono muy ligero	Sin depósito de carbono.	Sin depósito de carbono.

* Al introducir H₂ gaseoso, el caudal de gas se corrigió adecuadamente.



Tabla 4

289933

Ensayos de duración del catalizador

5.	Tipo de catalizador % de platino	U 0		C 0.01	
	Volumen de hidrógeno añadido a los gases introducidos, l/hora.	0	25	0	25
10.	Temperatura 600°C				
	Duración del ensayo (minutos)	44	20	34	65
	Caudal de gas de salida (l/hora)	270	253 *	210	210 *
	Gas total de salida (litros)	180	102 *	128	205 *
	Hidrocarburo recuperado	11	0	12	15
15.	Notas	Catalizador obstruido con carbono			
	Permanencia en el aparato antes de obstruirse el catalizador (minutos)	44	20	34	65

* corregido por la adición de hidrógeno.

20. Nuevamente debe observarse el aumento de actividad del catalizador que contenía platino; con estos catalizadores, se observa apenas una mayor proporción de metano a 500°C. La adición de hidrógeno tiene poco efecto sobre la actividad del catalizador que contiene platino, y reduce el depósito de carbono. Por el contrario, con el catalizador sin tratar, la presencia de hidrógeno disminuye la actividad del mismo y aumenta la proporción de depósito de carbono.

30. Como en el ejemplo 3 los ensayos anteriores están destinados a indicar las diferencias de actividad y la tendencia a formar carbono. En la práctica, se utilizan, con prefe-



rencia, menores velocidades espaciales y/o relaciones de vapor más elevadas.

Ejemplo 5

5. La composición catalizadora de óxido de níquel/caolín/magnesia, del ejemplo 3 se impregno con solución de cloruro de platino y se secó. El catalizador contenía 0,08% de platino, La actividad se ensayó a continuación como en los ejemplos 3 y 4, a 500°C. Los resultados figuran en la Tabla 5, junto con las radi-aciones en las condiciones de ensayo.
10. Para el ensayo nº 1 el catalizador se trató con vapor a 500°C y se redujo con vapor e hidrógeno.
15. Para el ensayo nº 2 el catalizador se redujo previamente con hidrógeno a 250°C durante dos horas para convertir el cloruro de platino en metal; luego se sometió la acción del calor durante una hora a 500°C y finalmente se redujo con hidrógeno y vapor durante 90 minutos , a 500°C.

Tabla 5

Ensayos de actividad a 500°C

20.

Ensayo	1	2
Velocidad espacial (volumen líquido/volumen/hora)	1.0	1.0
Relación de vapor	2.5	2.5
Conversion, %	96	100
Caudal de gas (litros/hora)	76,2	82,6
Análisis del gas, %		
CO ₂	19.2	18.4
CO	4.8	6.6
CH ₄	12.5	9.5
H ₂	61.8	63.6
C _n H _{2n}	< 0.1	< 0.1
O ₂	0.4	0.2

30.



289933

La tendencia al depósito de carbono sobre el catalizador, se ensayó a 500°C.

5. Duración del catalizador, ensayo 1 - El catalizador se redujo con hidrógeno a 250°C; se sometió a la acción del vapor a 500°C y se redujo con vapor e hidrógeno a 500°C.

Duración del catalizador, ensayo 2 - El catalizador se redujo con hidrógeno a 250°C, se sometió a la acción de vapor a 600°C y se redujo con vapor e hidrógeno a 600°C.

Los resultados figuran en la Tabla 6

10.

Tabla 6

Ensayos de duración del catalizador

15.

Ensayo	1	2
Temperatura ,°C.	500	600
Velocidad espacial (volumen líquido/ volumen/hora)	9	9
Relación de vapor	2	2
Periodo para desarrollarse una con- trapresión de 0,35 kg/cm ² a través del catalizador	superior a 480	72
Ritmo de aumento de la contrapre- sión (pulgadas de mercurio/ hora)	0.5	7

20.

25.

La reducción previa del catalizador a 250°C, proporciona un catalizador algo más activo. La proporción de depósito de carbono se comprueba que a 500°C es considerablemente inferior que a 600°C.

Ejemplo 6

30.

La composición catalizadora de óxido de níquel/



289933

caolín/magnesia del ejemplo 3 se impregnó con 0,05 % de platino y 5% de K₂O (añadido al estado de KOH) por impregnación con cloruro de platino, secado y reducción a 160°C durante 4 horas con hidrógeno para separar el cloro. Los gramos de catalizador se impregnaron a continuación con KOH.

La actividad se ensayó luego como en el Ejemplo 3, a 500°C. Los resultados figuran en la Tabla 7 junto con las variaciones en las condiciones de ensayo.

Para el ensayo 1, el catalizador se sometió a la acción de vapor y se redujo con hidrógeno a 500°C.

Para el ensayo 2, el catalizador se redujo previamente con hidrógeno a 250°C se sometió a la acción del vapor a 760°C y se redujo a 730°C.

Para el ensayo 3, el catalizador se redujo previamente con hidrógeno a 250°C, se sometió a la acción del vapor y se redujo a 500°C.

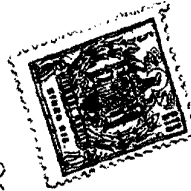
Tabla 7

Ensayos de actividad

Ensayo	1	2	3
Velocidad espacial (volumen líquido/volumen/hora)	1.0	1.0	1.0
Relación de vapor	2.5	2.5	2.5
Conversión, %	95	70	96
Caudal de gas (litros/hora)	71.3	44.8	70.7
Análisis del gas CO ₂	20.4	19.0	20.2
CO	4.4	3.7	4.3
CH ₄	9.4	4.3	9.6
H ₂	64.8	70.5	65.0
C ₂ H ₂	<0.1	<0.1	<0.1
O ₂	0.2	<0.1	<0.1

Debe observarse la reducción de actividad en la

289933



muestra del ensayo nº 2. Estos se atribuye a la aglomeración del platino metálico, que se supone que se realiza por encima de 650°C, y seriamente por encima de 700°C.

5. Para "ensayos de duración del catalizador", el catalizador se redujo previamente con hidrógeno a 250°C, y se sometió a la acción del vapor y se redujo nuevamente con hidrógeno durante 2 horas a 500°C, 55°C y 575°C, para los ensayos 1, 2 y 3, respectivamente, Los resultados figuran en la Tabla 8.

10.

Tabla 8

Ensayos de duración del catalizador

Ensayo	1	2	3
15. Temperatura	500	550	575
Velocidad espacial (volumen/líquido/volumen/hora)	9	9	9
Relación de vapor	2	2	2
Conversión, %	36.7	49.0	57.7
20. Ritmo de aumento de la contrapresión (pulgadas de mercurio/hora)	0.5	0.5	8

Se observó que el depósito de carbono aumentaba rápidamente entre 550°C y 575°C.

25.

Se realizaron otros dos ensayos de duración del catalizador, utilizando catalizadores que se redujeron previamente, se sometieron a la acción del calor a 760°C y se redujeron con hidrógeno a 730°C. En el caso del ensayo 4, el catalizador no se había calentado a 700°C antes de la etapa de reducción previa; en el caso del ensayo nº 5, el

30.

289933



5. catalizador se habia calentado de este modo, durante 8 horas, antes de la reduccion previa. Debe observarse que la muestra del ensayo n° 5 depositó carbono sobre el catalizador mucho más rápidamente que la muestra del ensayo n° 4, indicando que el efecto de calentar el catalizador consiste en aglomerar y sintetizar el platino, metálico con un aumento resultante de la tendencia a depositar carbono. Los resultados figuran en la Tabla 9.

Tabla 9

10.

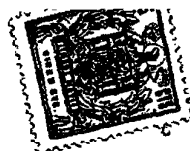
Ensayo	4	5
Temperatura °C	600	600
Velocidad espacial (volumen/liquido/volumen/hora)	9	9
15. Relacion de vapor	2	2
Conversion, %	53.3	72.5
Periodo para desarrollar una contrapresión de 0,35 kg/cm ² a través del tubo de transformación (minutos)	88	23

20.

Ejemplo 7

25. Se preparó un catalizador de níquel/platino sobre sílice, co-precipitando hidróxido de níquel y gel de sílice, calcinando el producto a 400 - 500°C, granulado impregnando con solución de cloruro de platino, y secando. El catalizador obtenido, contenía 41,6% de NiO, y 0,1% de platino. El catalizador tenía una extensión específica de 300 m²/g y poros de un radio de 15 Å.

30. Para los ensayos de actividad, el catalizador se redujo previamente con hidrógeno a 250°C durante dos horas,



289933

se sometió la acción del vapor a 550°C durante una hora, se redujo con vapor e hidrógeno, durante 90 minutos, a 500°C y luego se ensayó como en el ejemplo 3 a 500°C, los resultados figuran en la tabla 10.

5. El ensayo nº 2 se refiere al catalizador níquel/sílice, sin platino

Tabla 10

Ensayos de actividad a 500°C

10.

Catalizador	1 Ni/SiO ₂ /Pt	2 Ni/SiO ₂
Velocidad espacial (volumen líquido/volumen/hora)	1.0	1.0
Relación de vapor	2.5	2.5
15. Conversión, %	96	57
Caudal de gas, litros/hora	66.4	37.
Análisis del gas % CO ₂	20	19.0
CO	5.0	6.0
CH ₄	10.3	7.1
20. H ₂	63.0	66.4
C _n H _{2n}	< 0.1	< 0.1
O ₂	0.4	0.2

25.

Para el ensayo de duración, nº 1, el catalizador se redujo previamente a 250°C, se sometió a la acción del vapor a 760°C y se redujo a 730°C con hidrógeno. Los resultados figuran en la Tabla 11.

30.

Para el ensayo nº 2, el catalizador se redujo previamente a 250°C, se sometió a la acción del vapor y se redujo con hidrógeno a 500°C. Los resultados figuran en la Tabla 11.

289933



Para el ensayo nº 3, el catalizador se redujo previamente a 250°C, se sometió a la acción del vapor y se redujo a 500°C, y se ensayó a varias temperaturas del orden de 500 a 650°C. Los resultados figuran en la Tabla 12.

5.

Tabla 11

Ensayos de duración del catalizador

Ensayo	1	2
Temperatura °C	600	500
Velocidad espacial (volumen líquido/volumen/hora)	9	9
Relación de vapor	2	2
Conversión, %	100	34
Periodo para desarrollarse una contrapresión de 0,35 kg/cm ² (minutos)	25	> 480

10.

15.

Tabla 12

Ensayos de duración del catalizador

20.

Ensayo	1	2	3	4	5	6
Temperatura °C	500	550	575	600	625	650
Velocidad espacial (volumen líquido/volumen/hora)	9	9	9	9	9	9
Relación de vapor	2	2	2	2	2	2
Conversión, %	37	46	49	57	70	84
Ritmo de aumento de la contrapresión, pulgadas de mercurio/hora	0	0.1	0	0.1	0.5	3

25.

30.

Nuevamente, la tendencia a depositar carbono a 500°C



5. fué considerablemente inferior que a 600°C. Se observó la aparición de un aumento notable en la proporción de formación de carbono entre 625 y 650°C, temperatura algo más elevada que en el caso del catalizador de níquel/caolin/magnesia/platino/óxido de potasio del ejemplo 6.

Ejemplo 8

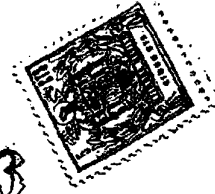
Como en el Ejemplo 3 se preparó una composición catalizadora de níquel/caolin/magnesia/cemento aluminoso.

10. Esta composición se impregnó a fuego con per-rutenato potásico para proporcionar un contenido final de rutenio de 0,2%, se calcinó a 450°C para convertir el $KRuO_4$ en Ru_2O_5 y K_2O y este catalizador se trató con vapor y se redujo con hidrógeno y vapor a 500°C. Luego se ensayó para su actividad en la conversión de productos ligeros de petróleo de destilación directa y puntos de ebullición de 30 a 170°C, para temperaturas de 450, 500 y 600°C, a la presión atmosférica con los resultados indicados en la Tabla 13.

Tabla 13

Temperatura °C.	Volumen del Catalizador en ml.	Velocidad espacial del hidrocarburo líquido, volumen/volumen/hora.	Relación del Volumen	Conversión % de
450	25	1	2.5	96
500	25	1	2.5	100
600	25	2	2.5	100
600	25	2.5	2.5	97

30. El porcentaje de conversión a 500°C, a una velo-



oidad espacial de 1 y una relación de vapor de 2,5, o sea, 100, ha de compararse con el porcentaje de conversión en las mismas condiciones con catalizador no impregnado con per-rutenato de potasio de 76.

5. Al ensayar el catalizador con respecto al depósito de carbono, utilizando una velocidad espacial de 9, una relación de vapor de 2 y una temperatura de 600°C a la presión atmosférica, el catalizador impregnado con per-rutenato de potasio se ensayó durante 150 minutos antes de la obstrucción, en comparación con el catalizador no impregnado de este modo que se ensayó durante 30 minutos y luego se obstruyó con carbono.
- 10.

Ejemplo 9

15. Una composición catalizadora U de óxido de níquel/caolin/magnesia/cemento aluminoso se preparó como en el ejemplo 3 (antes de añadir el metal del grupo del platino). La composición se impregnó con solución de per-rutenato de potasio, para obtener una concentración final de rutenio, de 0,05%, o con solución de H_2PtCl_6 , para obtener un contenido final de platino de 0,05% para proporcionar catalizadores A y B, respectivamente.
- 20.

- De acuerdo con el ejemplo 1, se preparó un catalizador de óxido de níquel/caolin/magnesia/cemento aluminoso/ K_2O que contenía 6% de K_2O . Este catalizador se impregnó análogamente con rutenio o platino para obtener catalizadores C y D, respectivamente.
- 25.

- Los catalizadores se ensayaron para su actividad en la conversión de productos ligeros de petróleo de destilación directa, de puntos de ebullición comprendidos entre 30 y
- 30.



289033

1700, con vapor a temperaturas de 450 y 650°C en cada caso, después del tratamiento con vapor y de la reducción con vapor e hidrógeno a estas temperaturas. Los resultados se indican en la Tabla 14.

5.

Tabla 14

Catalizador	Temperatura ° C.	Velocidad espacial volumen/volumen/hora.	Relación de vapor	Actividad	
				% de conversión.	Caudal de gas litros/hora
U	450	1	2.5	36	23.1
A	450	1	2.5	92	54.5
B	450	1	2.5	88	50.4
C	600	2.5	2.5	80	95.6
D	600	2.5	2.5	77	109.7

10.

15.

Ejemplo 10

Se repitió el Ejemplo 8 pero utilizando en lugar de una solución de per-rutenato potásico, una solución de per-rutenato potásico en una solución de hidróxido potásico. El catalizador obtenido contenía 0,2 % de rutenio de K₂O. El catalizador se ensayó a continuación, para el porcentaje de conversión, como en el Ejemplo 8, con los resultados indicados en la Tabla 15.

20.

25.

Tabla 15

Temperatura °C.	Catalizador volumen en ml.	Hidrocarburo líquido velocidad espacial Volumen/volumen/hora	Relación de vapor	% de Conversión.
500	25	1	2,5	74
600	25	2	2,5	84
600	20	2,5	2,5	73

30.

289933



- El porcentaje de conversión a 600°C, con una velocidad espacial de 2,5 y una relación de vapor de 2,5 o sea 73, se compara con un porcentaje de conversión de 97 para el catalizador impregnado de rutenio, del Ejemplo 8, ensayo en las mismas condiciones, y con un porcentaje de conversión de 47 para un catalizador que contenía 6% de K_2O sin metal del grupo del platino como en el Ejemplo 1. Este último catalizador, impregnado con per-rutenato potásico (0,2% de rutenio) tenía un porcentaje de conversión de 75, y un catalizador análogo preparado partiendo de una composición catalizadora que se había calentado a 700°C durante varias horas, como en el Ejemplo 2, antes de la impregnación con el per-rutenato (0,2% de rutenio) tenía un porcentaje de conversión de 82.
- 5.
- 10.
15. Al ensayar el catalizador para el depósito de carbono, como en el Ejemplo 8, el ensayo se prolongó durante 510 minutos y después del ensayo, el catalizador se comprobó que tenía depositado en él, muy poco carbono. Esto se compara con un catalizador que contenía 6% de K_2O pero sin metal del grupo del platino, preparado como en el Ejemplo 1 que, después de ensayarse en estas condiciones durante 500 minutos, estaba muy aglomerado con carbono, pero no obstruido.
- 20.

Ejemplo 11

25. Se repitió el ejemplo 8, utilizando proporciones distintas de per-rutenato potásico. A continuación los catalizadores se sometieron a la acción del vapor, se redujeron con vapor e hidrógeno a 500°C y se ensayaron para la actividad a 450°C utilizando una velocidad espacial del líquido de 1.
- 30.



volumen/volumen/ hora y una relación de vapor de 2,5. Los resultados figuran en la Tabla **2.89933**

Tabla 16

5.

Porcentaje de rutenio	Porcentaje de conversión	Caudal de gas (litros/hora)
-	36	23
0.01	62	42
0.02	84	51
0.05	92	55
0.10	92	55
0.20	96	55

10.

15.

Parece pues que existe un ligero aumento de actividad para un contenido de rutenio superior a 0.05 %, y se obtiene una actividad apreciable a 0.02 %.

Ejemplo 12

20.

Una composición catalizadora que contenia oxido de niquel sostenido sobre magnesia, caolín y cemento aluminoso, preparado como en el ejemplo 3, se impregnó con distintas cantidades de una solución acuosa de clorhidrato amónico o una solución acuosa de cloruro de paladio. Los catalizadores así preparados, se ensayaron para su actividad en cuanto a la transformación en vapor del destilado ligero de petróleo de punto de ebullición 30°C - 170°C, con los resultados indicados en la tabla 17. Se hacen figurar tambien algunos resultados para catalizadores análogos de platino.

25.

30.



Tabla 17

289933

	Iridio o paladio % en peso.	Ensayos con hidrocarburo: 1 l/seg; velocidad espacial 1 volumen/volumen/hora; y relación de vapor, 2,5.				Ensayos con velocidad espacial = 2,5 volumen/volumen/hora; relación de vapor = 5				
		500°C		600°C		600°C		700°C		
		Caudal de gas	Porcentaje de Conversión	Caudal de gas	Porcentaje de Conversión	Caudal de gas	Porcentaje de conversión	Caudal de gas	Porcentaje de conversión.	
5.										
10.	Muestra A	0.05 Ir	72	90	102	100	33	64	81	90
	Muestra D	0.05 Ir	65	90	95	100	21	52	55	92
	Muestra C	0.05 Pd	1	12	-	-	22	56	58	92
15.	Muestra D	0.05 Pt	68	92	95	100	-	-	-	-

Antes del ensayo, todos los catalizadores se sometieron a tratamiento con vapor a 500°C y luego se redujeron con hidrógeno y vapor a la misma temperatura.

La baja actividad de un catalizador de paladio a 500°C es de notar en contraste con la actividad a 600°C y 700°C, análoga a la de iridio.

Ejemplo 13

Una composición catalizadora que contenía óxido de níquel sostenido en magnesia, caolín y cemento aluminoso, preparada como en el ejemplo 3, se impregnó con una solución acuosa de nitrito de platino dihidrogenado de fórmula aproximada $H_2Pt(NO_2)_4$ suministrado por Johnson & Matthey Ltd. Las composiciones catalizadoras que contenían óxido de níquel sostenido sobre magnesia, caolín y cemento aluminoso con un conte

289933



nido de 6% de óxido de potasio, preparadas como en los ejemplos 1 y 2 se impregnaron de modo análogo. Estos catalizadores se denominan en tabla 18, catalizadores A,B,C, respectivamente; en cada caso el catalizador contenía 0,05% de platino. Estos catalizadores se ensayaron para su actividad en transformar el destilado ligero de petróleo de punto de ebullición comprendido entre 30 y 170°C, con los resultados indicados en la Tabla 18. En todos los casos, antes del ensayo, los catalizadores se sometieron a tratamiento con vapor a 600°C y luego se redujeron con vapor e hidrógeno a esta misma temperatura.

Tabla 18

Catalizador	Ensayos con velocidad espacial = 1 volumen/volumen/hora y relación de vapor = 2,5			Ensayos con velocidad espacial = 2,5 volumen/volumen/hora y relación de vapor=2,5		
	450°C Caudal de gas litro/hora.	Porcentaje de conversión	500°C Caudal de gas litro/h. ver.	% de conversión	Caudal de gas litros/hora.	Porcentaje de conversión
A	50.4	88	68	100	—	—
B	—	—	—	—	95.6	80
C	—	—	—	—	104	78

Ejemplo 14

Se preparó una composición catalizadora del mismo modo que la del ejemplo 3 (antes de la adición del metal del grupo del platino) excepto que el nitrato de níquel se substituyó por nitrato de cobalto. Esta composición se ensayó, como tal a 500 y a 600°C, después de someter a tratamiento



282033

5. con vapor y de la reducción con vapor e hidrógeno a 500 y 600°C, comprobándose su inactividad o sea su conversión de 0%, o después de impregnarse con 0,05% de rutenio añadido al estado de per-rutenato potásico. La velocidad espacial era de un volumen/volumen/hora y la relación de vapor era de 2,5. A 500°C este último catalizador dió una conversión del 56%, y a 600°C, proporcionó una conversión del 100%.

N O T A

10.

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 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar

15.

que el invento corresponde a tres solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra con fechas y números siguientes: 13

de julio de 1.962, nº 26.997/62; 30 de julio de 1.962, número 29.122/62 y 21 de enero de 1.963 número 2564/63, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios

20.

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 fabricación de una composición catalizadora para la reforma de vapores", caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento de fabricación de una composición catalizadora para la reforma de vapores, caracterizado porque una composición catalizadora que contiene níquel o cobalto, o un material refractario, de soporte, se impregna con una solución de un compuesto de un metal del grupo del platino y, en este último caso, el níquel o el cobalto se

30.



añaden al mismo tiempo o mas tarde. 289933

- 2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de metal del grupo del platino no se hidroliza en la solución citada.
5. 3.-Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el metal del grupo del platino está de anión halógeno libre, no hidrolizado en solución acuosa.
10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mencionada composición catalizadora que contiene níquel o cobalto, o el material refractario de soporte, contiene un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo y se ha calentado durante o después de su preparación, para dar lugar a la reacción entre estos componentes.
15. 5.- Procedimiento según reivindicación 3, caracterizado porque la mencionada composición catalizadora que contiene níquel o cobalto, o el material refractario de soporte se impregna también con una solución de un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo antes, durante o después de la impregnación con el compuesto de metal del grupo del platino.
20. 6.- Procedimiento, caracterizado porque el catalizador comprende níquel o cobalto presentes en estado metálico, o un compuesto de níquel o cobalto reducible a metal, un material de soporte refractario, y un metal del grupo del platino presente al estado metálico o como compuesto reducible a metal, en una pequeña cantidad suficiente para aumentar la actividad de la composición catalizadora.
25. 7.-Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado porque el catalizador comprende una pequeña cantidad de un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, por cu
- 30.

289933



yo medio se reduce la tendencia de la composición a catalizar el depósito de carbono.

5. §.- Procedimiento según reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el metal del grupo del platino es pltino rodio o rutenio.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el metal del grupo del platino se halla presente en una cantidad variable de 0,001 a 0,5 % en peso.
10. 10.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 caracterizado porque el metal del grupo del platino se halla presente en una cantidad variable desde 0,002% a 0,1% en peso.

11.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 caracterizado porque el metal del grupo del platino es platino utilizado en una proporción ponderal del orden de 0,005 a 0,02%.
15. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado porque el metal del grupo del platino es rutenio utilizado en una proporción ponderal del orden de 0,01 a 0,05 %.
20. 13.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizado porque contener de 3 a 80 % en peso de níquel o cobalto calculado al estado de óxido de níquel o de cobalto.
25. 14.- Procedimiento según reivindicación 13, caracterizado porque la proporción de níquel o cobalto calculada al estado de óxido de níquel o de cobalto, es de 5% a 50% en peso.
- 30.- 15.- Procedimiento según reivindicación 13, caract

28993



terizado porque la proporción de níquel o cobalto calculado al estado de óxido de níquel o de cobalto es de 12 % a 31% en peso.

5. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15, caracterizado porque el catalizador comprende un compuesto de metal alcalino o alcalino térreo, en una proporción de por lo menos de 0,5% en peso calculado como peso equivalente de K_2O .

10. 17.- Procedimiento según reivindicación 16, caracterizado porque la proporción indicada está comprendida entre 1% y 7% en peso.

15. 18.- Procedimiento según reivindicación 16, caracterizado porque la composición catalizadora contiene por lo menos 10% de sílice, y la proporción citada es del orden de 3 a 7% en peso.

20. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, caracterizado porque el compuesto del metal alcalino o alcalino térreo se añade en forma de óxido o de un compuesto susceptible de transformarse en óxido al ser calentado.

20.- Procedimiento según reivindicación 14, caracterizado por añadirse hidróxido, carbonato, bicarbonato o sal orgánica de un metal alcalino.

25. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 20 porque el catalizador contiene un compuesto de potasio.

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 21 caracterizado porque el catalizador comprende un agente hidráulico de aglutinación.

30. 22.- Procedimiento según cualquiera de las rei-



289933

vindicación 22 caracterizado porque el agente hidráulico de aglutinación es un cemento aluminoso.

5. 24.- Procedimiento según reivindicaciones 6 a 23, caracterizado porque el catalizador comprende alúmina.

25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 24, caracterizado porque el catalizador comprende magnesia.

10. 26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 25, caracterizado porque el catalizador contiene aluminosilicato.

15. 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 26 caracterizado porque el catalizador comprende níquel o un compuesto del mismo, un material refractario de soporte y un metal del grupo del platino.

20. 28.- Procedimiento para la transformación de vapores de hidrocarburos de punto de ebullición hasta 350°C, caracterizado por hacerse reaccionar estos con vapor a una temperatura elevada, en presencia de una composición catalizadora adecuada.

29.- Procedimiento según reivindicación 28, caracterizada porque los hidrocarburos hierven a temperaturas del orden de 30 a 350°C.

25. 30.- Procedimiento según reivindicación 28, caracterizado porque el hidrocarburo es un producto ligero de destilación directa del petróleo, de temperatura de ebullición del orden de 30 a 220°C.

30. 31.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, caracterizado porque el proceso se aplica para síntesis o la producción de un gas de bajo con-

289933



tenido de metano, a una temperatura del orden de 600 a 1.000°C, a una presión absoluta de 1 a 50 atmósferas y a una relación de vapor comprendida entre 1,5 y 6.

5. 32.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, caracterizado porque el procedimiento se aplica para obtención de gases que contengan cantidades apreciables de metano, utiles en la fabricacion de gas para poblaciones, a una temperatura del orden de 450 a 700°C, a una presión manométrica superior a 7 kg/cm² y con una relación de vapor de 1,5 a 4, utilizando una velocidad espacial suficientemente baja para conseguir prácticamente la conversión de todo el hidrocarburo.

10. 33.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30 caracterizado porque el procedimiento se aplica para la obtención de gases que contengan cantidades apreciables de metano, útiles en la fabricación de gas para poblaciones, y el hidrocarburo se hace reaccionar con vapor a una temperatura del orden de 450 a 700°C, a una presión manométrica superior a 7 kg/cm² y una relacion de vapor inferior a 4, en presencia de una composición catalizadora de transformación de vapores, que contengan niquel o cobalto presentes al estado metálico o de compuesto reducible a metal, un material refractario de soporte, y platino o glutonio metálicos, o un compuesto de los mismos reducibles a metal, en una proporción ponderal de 0,001% a 0,5%.

20. 34.- Procedimiento segun reivindicación 33, caracterizado porque el catalizador es un catalizador que contiene rutenio o platino de acuerdo con alguna de las reivindicaciones 6 a 27.

25. 35.-Procedimiento segun reivindicaciones 33 ó 34

30.

289933



caracterizado porque la temperatura es del orden de 550 a 675°C.

5. 36.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 33 a 38, siempre que se aplique a una presión manométrica superior a 2,45 kg/cm².

37.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 33 a 39, siempre que se aplique utilizando una relación de vapor del orden 2 - 3.

10. 38.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 33 a 40, siempre que se aplique a una temperatura del orden de 470°C a una temperatura inferior a la que para el catalizador elegido y en las condiciones de relación de vapor, velocidad espacial y presión utilizadas la proporción de depósito de carbono sobre el catalizador, empieza a crecer rápidamente.

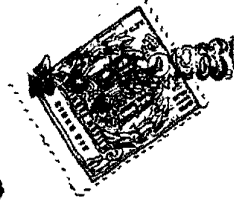
15. 39.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 33 a 41, caracterizado por añadirse hidrógeno a los gases que se introducen.

20. 40.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, caracterizado porque la composición catalizadora no se calienta a una temperatura superior a 700°C, en ninguna etapa durante su preparación o empleo.

25. 41.- Procedimiento segun cualquiera de las reivindicaciones 28 a 40, caracterizado porque la composición catalizadora comprende níquel o un compuesto del mismo, un material refractario de soporte y platino o rutenio o un compuesto de platino o de rutenio.

30. 42.- Procedimiento de fabricación de una composición catalizadora para la reforma de vapores tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

289933



Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 JUL. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

Y GOMEZ ACEBO Y MODET