

14 MAY. 1964

P - 26.400

EB/0352
Alkaline Catalyst



297627

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 14 de Marzo de 1.964, con el Núm. 297.627

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GAS COUNCIL, entidad británica, establecida en 1,
Grosvenor Place, Londres, Inglaterra, por:

"UN METODO DE PROLONGAR LA VIDA ACTIVA DEL CATALIZADOR EN UN PROCE-
DIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GASES QUE CONTIENEN METANO"

En la memoria de la Patente británica 820.257 se describe y
reivindica un procedimiento para la producción de gases que contie-
nen metano a partir de mezclas de hidrocarburos predominantemente
parafínicos, que contienen un promedio de 4 a 10 átomos de carbono
5 por molécula, en el cual el vapor de los hidrocarburos y vapor de
agua se hacen pasar a través de un lecho de un catalizador de ní-
quel bajo presión atmosférica o superior a la atmosférica, y el va-
por de hidrocarburo y el vapor de agua se introducen en el lecho de
catalizador a una temperatura por encima de los 350°C, de manera -



que el lecho sea mantenido por la reacción a una temperatura dentro del margen de 400°C a 550°C.

La presión puede ser de hasta 50 atmósferas, pero, si se desea, puede ser más elevada. Las presiones convenientes están dentro del margen de 10 a 25 atmósferas.

Con el fin de evitar la formación de depósitos de carbón sobre el catalizador, es necesario que la proporción de vapor de agua a hidrocarburos sea superior a la que entra en reacción. El exceso de vapor de agua necesario para esta finalidad, depende del peso molecular medio de los hidrocarburos utilizados. Sin embargo, el exceso no es grande, pudiéndose utilizar 2 partes en peso de vapor de agua para 1 parte en peso de hidrocarburos con todas las mezclas de hidrocarburos que contengan un promedio de 4 a 10 átomos de carbono por molécula si se desea, puede ser utilizadas una proporción mayor, de hasta 5 partes en peso de vapor de agua para 1 parte en peso de hidrocarburos. En el caso de los hidrocarburos que contienen un promedio de 4 a 7 átomos de carbono, la proporción de vapor de agua puede ser tan baja como de 1,5 partes en peso.

En relación con estas proporciones de vapor de agua a hidrocarburos que se describen en nuestra descripción anterior, el límite superior de 550°C fue especificado para evitar la formación de depósitos de carbón sobre el catalizador, mientras que el límite de temperatura inferior de 400°C fue especificado para reducir al mínimo la pérdida de actividad del catalizador. Sin embargo, los experimentos posteriores han demostrado que es posible realizar la reacción con una parte del lecho de catalizador a una temperatura máxima por encima de los 550°C, por ejemplo de 558°C; se pueden establecer temperaturas de, por ejemplo, hasta 575°C o 600°C sin que se produzcan depósitos de carbón sobre el catalizador ni pérdida de duración del mismo, ni ningún otro efecto perjudicial.



Tales temperaturas son particularmente probables de encontrar cuando las temperaturas de precalentamiento son sustancialmente superiores a los 350°C, por ejemplo 500°C, y cuando la proporción de vapor de agua a destilado es baja. La temperatura de -
5 precalentamiento es siempre de 350°C por lo menos, para asegurar una suficiente actividad del catalizador.

Cuando más baja sea la temperatura del lecho de catalizador más elevado es el contenido del metano en el gas producido, y cuanto más elevada sea la presión más elevado será el contenido de metano. El gas producido, después de eliminar del mismo el dióxido de carbono y el vapor de agua, contendrá, generalmente,
10 un 50% en volumen de metano por lo menos, y la concentración de metano puede exceder del 80% bajo una presión relativamente elevada, tal como de 50 atmósferas.

El catalizador de níquel es preferiblemente uno que haya sido preparado por coprecipitación de compuestos de níquel y de aluminio mediante el tratamiento de una solución acuosa de sales de níquel y de aluminio solubles en agua, por ejemplo los nitratos, con un álcali tal como carbonato sódico, lavando el precipitado -
15 para eliminar la sal sódica soluble formada y cualquier exceso de carbonato sódico y, seguidamente, secando el precipitado, reduciendo el compuesto de níquel a níquel metálico, y granulando la mezcla o formando píldoras con ella.
20

La memoria anteriormente mencionada describe también el tratamiento subsiguiente del gas que contiene metano así producido, en presencia de un catalizador de níquel, pero la presente invención se refiere solamente al procedimiento que implica la reacción entre los hidrocarburos y el vapor de agua.
25

Se ha descubierto que la duración del catalizador en la reacción del hidrocarburo con el vapor de agua es algo limitada, pro
30

35727



bablemente debido a la formación de depósitos de productos de polimerización sobre éste. La limitación de la duración del catalizador es tanto mayor cuanto más elevado sea el peso molecular medio de la mezcla de hidrocarburos utilizada. La presente invención se basa en la observación de que la duración del catalizador de níquel-alúmina en la reacción es considerablemente incrementada mediante la adición al catalizador de ciertos compuestos alcalinos.

Se ha descubierto también, que el uso del catalizador de níquel-alúmina anteriormente mencionado, que contiene una adición de un compuesto alcalino permite utilizar mezclas de hidrocarburos que tengan un número de átomos de carbono medio por molécula superior al de las que se utilizaron en el procedimiento de la memoria de la Patente británica número 820.257, por ejemplo, de hasta 15.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de gases que contienen metano, por reacción del vapor de hidrocarburos predominantemente parafínicos, que tengan un promedio de 4 a 15 átomos de carbono por molécula, con vapor de agua, cuyo procedimiento comprende introducir el vapor de hidrocarburo y el vapor de agua a una temperatura de 350°C por lo menos, en un lecho de un catalizador de níquel alúmina en partículas, el cual ha sido preparado por coprecipitación de compuestos de níquel y de aluminio a partir de una solución acuosa, seguida por la reducción del compuesto de níquel en la mezcla a níquel metálico, y que contiene una adición de un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consta de óxidos, hidroxidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos, manteniéndose así el lecho a temperaturas de 400°C a 600°C o 575°C o 550°C, sin que tenga lugar substancialmente ninguna formación de depósitos de carbón sobre el catalizador. En condiciones de

207327



funcionamiento normales no se deposita nada de carbón sobre el catalizador. La proporción de compuesto alcalino será preferiblemente dentro de margen de 0,75 a 8,6 por ciento, calculada como metal sobre el peso combinado de níquel metálico y alúmina. Un compuesto alcalino especialmente ventajoso es el carbonato potásico. Ejemplos de otros compuestos alcalinos son el hidróxido potásico, el carbonato o el hidróxido cálcicos y el carbonato o hidróxido de magnesio. La invención proporciona, también, un catalizador de níquel-alúmina en partículas, preparado por coprecipitación de compuestos de níquel y de aluminio a partir de una solución acuosa, seguida por reducción del compuesto de níquel en la mezcla a níquel metálico, y que contiene una adición de un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consta de óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos.

El número medio de átomos de carbono por molécula de las mezclas de hidrocarburos a que se hace referencia aquí, se determina mediante la determinación del peso molecular medio de la mezcla de hidrocarburos por medida de la depresión del punto de congelación del benceno puro provocado por la disolución en él de una cantidad dada de la mezcla, y estimando el número medio de átomos de carbono presentes en la molécula de hidrocarburo por análisis de la mezcla mediante cromatografía en polvo, para determinar las proporciones relativas en volumen de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos presentes en la mezcla.

La proporción de níquel está preferiblemente dentro del margen de 28 a 75 por ciento, calculado sobre el peso combinado de níquel metálico y alúmina. La proporción óptima del compuesto alcalino, por ejemplo del carbonato potásico, dentro del margen anteriormente mencionado, aumenta con un incremento del conteni-



4

do de alúmina. De este modo, cuando la proporción de alúmina es de un 25 por ciento (calculado como arriba), la proporción de compuesto alcalino está ventajosamente dentro del margen de 0,75 a 3,3 por ciento (calculado como metal sobre la base indicada arriba), ventajosamente de 0,8 a 1,8 por ciento y, preferiblemente, 1,65 por ciento en el caso del carbonato potásico, y, cuando la proporción de alúmina es de un 72 por ciento, la proporción del compuesto alcalino está ventajosamente dentro del margen de 3,3 a 8,6 por ciento y, preferiblemente, de 3,4 por ciento en el caso del carbonato potásico. Con proporciones de alúmina entre estos dos extremos, la proporción ventajosa de compuesto alcalino está dentro de un margen calculado por interpolación lineal.

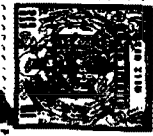
El catalizador se prepara, preferiblemente, por tratamiento de una solución acuosa de sales solubles en agua, por ejemplo, los nitratos, de níquel, y de aluminio, de manera conocida, con un compuesto soluble en agua, tal como un carbonato de metal alcalino, por ejemplo carbonato potásico, o un bicarbonato de metal alcalino, que proporciona una sal soluble en agua con cada uno de los radicales ácidos de las sales de níquel y de aluminio, y coprecipita el níquel y el aluminio en forma de compuestos insolubles en agua que son convertidos durante el secado y reducción subsiguientes en níquel metálico y alúmina. El precipitado se lava para eliminar la sal soluble en agua formada y cualquier exceso del compuesto soluble en agua. El compuesto alcalino se añade al precipitado lavado, la mezcla se seca en estufa y puede ser calcinada para eliminar el agua combinada, la mezcla secada en estufa o calcinada se lleva a una forma en partículas, por ejemplo, por granulación o formación de píldoras, y el material en partículas se calienta en una corriente de hidrógeno para



reducir el compuesto de níquel a níquel metálico.

Cuando el compuesto alcalino añadido es insoluble o escasamente soluble en agua, el catalizador se prepara ventajosamente por tratamiento de una solución acuosa de sales solubles en agua de níquel y aluminio y del metal de compuesto alcalino con un compuesto soluble en agua que proporciona una sal soluble en agua con cada uno de los radicales ácidos de dichas sales solubles en agua, y coprecipita todos los metales como hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos. El precipitado se lava seguidamente, se seca y, si se desea, se calcina, se lleva a una forma en partículas, y se reduce, todo ello como se ha descrito arriba.

El siguiente ejemplo se refiere al método de preparar el catalizador, a las proporciones relativas de ingredientes que se eligen para proporcionar un catalizador que contenga níquel, alúmina y carbonato potásico dentro de los márgenes de proporciones mencionados arriba; los nitratos de níquel y de aluminio se disuelven separadamente en agua y las soluciones se filtran, se mezclan entre sí y se llevan a ebullición. Una solución acuosa de carbonato potásico se lleva a ebullición y, seguidamente, se añade a la solución de nitratos. Cuando la precipitación es completa, se filtra la mezcla tan rápida y tan completamente como sea posible con el uso de una bomba de succión. La torta del filtro se lava separándola del filtro, se suspende en agua hirviendo mientras se agita y, seguidamente, se separa por filtración. Las operaciones de suspender el precipitado en agua hirviendo y de separarlo por filtración, se repiten hasta que el filtrado tenga un valor de pH entre 7 y 8. En general, se requieren seis lavados. Después del lavado final, el precipitado se seca paralelamente con succión hasta formar una pasta y, seguidamente, se mezcla con el precipitado parcialmente seco una solución acuosa de carbonato potásico que contiene 106 g de car-



bonato potásico por litro, y el conjunto se mezcla íntimamente. Se-
 guidamente, se seca la mezcla en una estufa a 110°C, y si se desea,
 se calcina, se forma después en píldoras o gránulos que tengan un
 diámetro de partícula de 3,2 mm, y éstos últimos se calientan en una
 corriente de hidrógeno para reducir el compuesto de níquel a níquel
 metálico.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

Ejemplo 1

En este Ejemplo, se describen experimentos que demuestran el
 efecto de utilizar el proceso, catalizadores de níquel-alúmina con y
 sin la adición de carbonato potásico. En estos experimentos, se uti-
 lizaron catalizadores que tenían las siguientes composiciones, estan-
 do dadas las cantidades en peso:

Catalizador	Ml Al ₂ O ₃	(K añadido como K ₂ CO ₃)	Na	Ca	Fe	SO ₄
A	28 72	Nada	0.01	0.02	0.02	0.001
B	28 72	0.3	"	"	"	"
C	28 72	1.8	"	"	"	"
D	28 72	3.4	"	"	"	"
E	75 25	1.65	0.01	0.003	0.003	Nada

297 21



5 Cuando se utilizaron con el destilado ligero anteriormente mencionado, catalizadores que tenían contenidos de carbonato potásico más elevados, tenían períodos de actividad tan prolongados, incluso con las severas condiciones elegidas, que los experimentos con ellos fueron realizados con un destilado más pesado que tenía una tendencia mayor a reducir la duración del catalizador. El destilado más pesado utilizado, tenía un número medio de átomos de carbono por molécula de 6,1, un margen de ebullición de -26°C a 140°C, y un peso específico de 0,68 a 20°C. Estos experimentos, que fueron realizados en otros aspectos bajo condiciones iguales a las descritas, incluían un experimento con el catalizador D, en el cual el primer descubrimiento de hidrocarburo sin descomponer en los gases de salida se efectuó después de un período de unas 10 horas. Experimentos posteriores con ligeros cambios en el contenido de carbonato potásico, demostraron que el margen óptimo era de 3,3 a 3,7 por ciento. Un experimento con el catalizador E que tenía un contenido de alúmina bajo, dió un período de unas 260 horas hasta que se descubrió por primera vez en los gases hidrocarburo sin descomponer, lo que demostró que era un resultado óptimo.

Los gases obtenidos con los catalizadores B a E, antes de descubrir en ellos hidrocarburo sin descomponer, tenían las siguientes composiciones:

297327



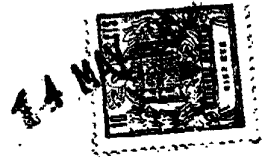
Destilado que hierve a 40-97°C Catalizadores B y C	Destilado que hierve a 26-140°C Catalizadores D y E
Porcentaje en volumen	Porcentaje en volumen
CO ₂ 11.10	10.95
CO 0.45	0.45
H ₂ 8.10	8.50
CH ₄ 33.70	33.10
N ₂ 0.30	0.30
H ₂ O 46.35	48.70

Ejemplo 2

Los siguientes experimentos fueron realizados con un destilado de petróleo que tenía un número medio de átomos de carbono por molécula de 11.4, un margen de ebullición de 140°C a 250°C, y un peso específico de 0.78 a 20°C.

Se prepararon dos catalizadores por el método descrito arriba, en el cual el compuesto alcalino se añade como solución acuosa al precipitado lavado y secado por succión. Estos catalizadores tenían las siguientes composiciones, siendo las cantidades en peso:

297627



Catalizador	Mi Al ₂ O ₃	K (añadido co mo K ₂ CO ₃)	Na	Ca	Fe	SO ₄
F	75 25	Nada	0.01	0.003	0.003	Nada
G	75 25	1.65	0.01	0.003	0.003	Nada

5

10

15

20

Una mezcla de una parte en peso del vapor del destilado y 2 partes en peso de vapor de agua fue precalentada hasta 450°C, y se la hizo pasar bajo una presión de 24,5 kg/cm² (manométricos) a través de un lecho del catalizador F o G. En cada caso el lecho tenía una profundidad de 305 mm y la velocidad especial era de 44.000 volúmenes por volumen y por hora, y la velocidad lineal de 0'5 m por segundo. El periodo desde la introducción inicial de la mezcla de hidrocarburo y vapor de agua hasta el momento en que se descubrió por primera vez hidrocarburo sin descomponer en los gases que salían del lecho de catalizador, fue tomado como indicación de la duración del catalizador.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

25

Catalizador	Hidrocarburo sin descomponer detectado por primera vez
F (K = nada)	Desde el principio
G (K = 1'65)	Al cabo de 96 horas



El gas obtenido con el catalizador G, antes de descubrir en él hidrocarburos sin descomponer, tenía la siguiente composición:

	CO ₂	12,60	por	ciento	en	volumen
5	CO	0.50	"	"	"	"
	H ₂	7,40	"	"	"	"
	CH ₄	31.00	"	"	"	"
10	N ₂	0.30	"	"	"	"
	H ₂ O	48.20	"	"	"	"

Ejemplo 3

Los siguientes experimentos ilustran el uso de tres catalizadores de níquel-alúmina que contenían adiciones de carbonato potásico, carbonato cálcico y carbonato magnésico, respectivamente. Estos catalizadores tenían las siguientes composiciones, estando las cantidades en pesos:

Catalizador	Ni	Al ₂ O ₃	K	Mg	Na	Ca	Fe	SO ₄
H	75	25	1.65	-	0.01	0.003	0.003	Nada
I	75	25	-	-	"	2.1	"	Nada
J	75	25	-	1.65	"	0.003	"	Nada



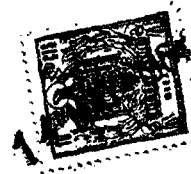
El catalizador H que contenía potasio fue preparado por el método a que se ha hecho referencia en el Ejemplo 2. Los catalizadores I y J fueron preparados por coprecipitación del carbonato de calcio y magnesio junto con los compuestos insolubles de níquel y aluminio. En cada uno de los experimentos fue utilizado un destilado petrolífero que tenía un número medio de átomos de carbono por molécula de 6'1, un intervalo de ebullición de 26°C y 140°C, y un peso específico de 0'68 a 20°C. Las otras condiciones fueron iguales a las descritas en el Ejemplo 2. A título de comparación, se realizó un experimento en las mismas condiciones, con el catalizador F descrito en el Ejemplo 2, el cual no contenía ninguna adición de álcali. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador	Primer descubrimiento de hidrocarburo sin descomponer
H	Al cabo de 260 horas
I	Al cabo de 25 horas
J	Al cabo de 18 horas
F	desde el principio

El gas obtenido con cada uno de los catalizadores, H, I y J, antes de descubrir en ellos hidrocarburo sin descomponer, tenía la composición indicada en el Ejemplo 1 para el destilado que hervía a 26-140°C

2. 1. 2. 1.

N O T A



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un método de prolongar la vida activa del catalizador en un procedimiento para la producción de gases que contienen metano por reacción del vapor de hidrocarburos predominantemente parafínicos que tiene un término medio de 4 a 15 átomos de carbono por molécula con vapor de agua haciendo pasar el vapor de hidrocarburo y el vapor de agua a una temperatura de 350°C por lo menos a un lecho de un catalizador de níquel y alúmina en partículas que ha sido preparado por coprecipitación de compuestos de aluminio y níquel a partir de una solución acuosa seguida por la reducción del compuesto de níquel de la mezcla a níquel metálico, con lo que el lecho es mantenido a temperaturas entre 400°C y 600°C o 575°C y no se produce sustancialmente ningún depósito de carbono sobre el catalizador, estando caracterizado dicho método por aportar al catalizador una adición de un compuesto alcalino que es un óxido, hidróxido o carbonato de un metal alcalino o un metal alcalino térrec.

2º.- Un método de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que el catalizador contiene una proporción del compuesto alcalino añadido en el margen de 0,75 a 8,6% calculado como metal sobre la base del peso combinado del níquel y la alúmina.

3º.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por que el compuesto alcalino es carbonato potásico.

4º.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por que el compuesto alcalino es hidróxido potásico.

5º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por que la proporción del compuesto alcalino, añadi-

20727



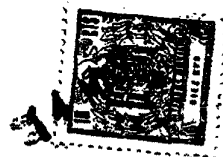
do está dentro del margen de 0,75 a 3,3% (calculado como metal sobre la base del peso combinado del níquel y la alúmina) cuando la proporción de alúmina es 25% (calculado sobre el peso combinado de níquel y alúmina), y está dentro del margen de 3,3 a 8,6% (calculado sobre igual base) cuando la proporción de alúmina es 72%, y, cuando la proporción de alúmina es mayor del 29% y menor de 72%, la proporción del compuesto alcalino añadido está dentro de un margen calculado por interpolación lineal para la proporción intermedia de alúmina.

5
10 6º.- Un método de acuerdo con el punto 5, caracterizado por que la proporción de alúmina es el 25% y el catalizador contiene carbonato potásico añadido en una proporción dentro del margen de 0,8 a 1,8% calculado como potasio sobre la base del peso combinado de níquel y alúmina.

15 7º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que el catalizador usado ha sido obtenido tratando una solución acuosa de sales solubles en agua de níquel y aluminio con un compuesto soluble en agua que da una sal soluble en agua con el radical ácido de las sales de níquel y aluminio y coprecipita compuestos de aluminio y níquel insolubles en agua, lavando el precipitado para separar la sal soluble en agua formada y cualquier exceso de compuesto soluble en agua, añadiendo el compuesto alcalino al precipitado lavado, secando la mezcla sólida y, si se desea, calcinándola para eliminar de ella el agua combinada, llevando la mezcla seca o calcinada a la forma de partículas, y calentando el material en partículas en el seno de hidrógeno para reducir el compuesto de níquel a níquel metálico, siendo el compuesto soluble en agua usado tal que precipita compuestos de aluminio y níquel que son convertidos durante el secado y la reducción en alúmina y níquel metálico.

20
25
30

29727



8º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6 caracterizado por que cuando el compuesto alcalino añadido es insoluble o poco soluble en agua, el catalizador usado ha sido obtenido tratando una solución acuosa de sales solubles en agua de níquel y aluminio y del metal del compuesto alcalino con un compuesto soluble en agua que da una sal soluble en agua con cada uno de los radicales ácidos de las sales ácidas solubles en agua y coprecipita todos los metales en forma de hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos, lavando el precipitado para separar la sal soluble en agua formada y cualquier exceso del compuesto soluble en agua, secando la mezcla de sólido y, si se desea, calcinándola para eliminar de ella el agua combinada, llevando la mezcla secada o calcinada a forma de partículas y calentando el material en partículas en el seno de hidrógeno para reducir el compuesto de níquel a níquel metálico.

9º.- Un método de prolongar la vida activa del catalizador en un procedimiento para la producción de gases que contienen metano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 MAY. 1964

P. A.

[Handwritten signature]
Director del Centro de Estudios Científicos

297627