

307268

P.- 28.229

Case 1058

23 FEB. 1965

23



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 18 de diciembre de 1.964

con el núm. 307.268

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines - Illinois, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR HIDROGENO"

Este invento se refiere a un procedimiento para producir hidrógeno, y en particular a la utilización de un compuesto catalítico mejorado, resistente a la abrasión, adaptado para efectuar la descomposición de una corriente de hidrocarburos para producir altos rendimientos de hidrógeno en un sistema fluidificado.

Los aceites y gases de hidrocarburos, tal como se encuentran fácil y abundantemente, como resultado del tratamiento de petróleo, son un manantial excelente de hidrógeno, y se han proyectado un considerable número de pro-

23 FEB 

cedimientos para efectuar la conversión de dichos hidrocarburos a hidrógeno. Los hidrocarburos normalmente gaseosos, tales como metano, a causa de su alta proporción de hidrógeno a carbono, son un manantial particularmente atractivo de hidrógeno. La descomposición de hidrocarburos en hidrógeno se ha efectuado en condiciones de descomposición a alta temperatura de presencia de metales soportados del grupo del hierro. Previamente se consideraba generalmente que las conversiones mayores se lograban más fácilmente por el efecto combinado de un catalizador de craqueo de acción ácida, tal como sílice-alumina, como material de soporte. Sin embargo, se ha determinado ahora que un catalizador que comprende un portador consistente enteramente, o casi enteramente, en alumina, que es comparativamente neutra, y un metal del grupo VIII, y en particular níquel del grupo de metales del hierro, exhibe una actividad considerablemente mayor, con respecto a la descomposición de hidrocarburos normalmente gaseosos en hidrógeno, que un catalizador consistente en sílice-alumina y níquel. En otras palabras, la alumina comparativamente neutra comunica inesperadamente un mayor grado de actividad al catalizador que el catalizador de sílice-alumina con alto contenido en sílice, que actúa como ácido, a pesar de la reconocida superioridad de la sílice-alumina como catalizadores de craqueo de gas-oil.

Para desarrollar una operación continua de producción de hidrógeno a escala comercial es ventajoso utilizar un sistema fluidificado o de lecho en movimiento para efectuar un contacto catalítico eficaz con la corriente de hidrocarburo. Es también ventajoso procurar el transporte fluidificado continuo de las partículas de catalizador desde la zona -

307268



de reacción a la zona de regeneración, o zona de separación de carbono, y desde ésta última de vuelta a la zona de reacción. Sin embargo, parece que los catalizadores, soportados sobre portadores consistentes de manera sustancialmente completa en alumina, son más susceptibles a un rápido -
5 desgaste por abrasión en un sistema de conversión del tipo de lecho fluidificado, y que las pérdidas resultantes de catalizador pueden ser demasiado altas para una utilización comercial afortunada.

10 Se ha encontrado ahora que se pueden obtener partículas de portador de catalizador conveniente y satisfactoriamente duras y resistentes a la abrasión, totalmente de alumina, o casi totalmente de alúmina, en una forma finamente dividida por trituración o formación de las partículas, -
15 mientras la alúmina está en un estado de "pseudobohemita". Tal estado puede ser definido como una variante de hidrato de alúmina, intermedia entre la alúmina amorfa y la bohemita, siendo la última el monohidrato de alúmina-alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Parece que sin un hidrogel de alúmina es envejecido, calentado o se le permite alcanzar de otra manera el -
20 cambio de estructura física para que esté en estado de bohemita o para que tenga grandes tamaños de cristalitos, entonces al triturar el resultado serán partículas blandas con una resistencia a la abrasión insatisfactoria.

25 Otros tipos de hidrato de alúmina que se pueden preparar se resumen como sigue:

30 Alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o bayerita, es una modificación formada primeramente al envejecer bohemita en una solución básica fría, pero es inestable y se transforma gradualmente en gibbsita.

307268



Gama- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o gibbsita, es una forma estable de alúmina y puede ser preparada envejeciendo largamente bohemita en una solución básica fría.

5 Alfa- Al_2O_3 , conocida como corindón, es una forma densa y dura, estable a temperaturas por encima de 980°C .

10 Cuando se añade hidróxido amónico a una solución en agua de cloruro de aluminio o de nitrato de aluminio, precipita un flóculo de alúmina amorfa, que se desarrolla al tamaño de cristales hasta el estado cristalino de bohemita por subsiguientes tratamientos de lavado y calentamiento o envejecimiento. Para las formas de píldoras o gránulos del catalizador puede ser deseable el rápido desarrollo cristalino, pero cuando se desea la alúmina en forma pulverulenta o microesférica, para su utilización en un sistema continuo

15 fluidificado y se prepara por una operación de secado por pulverización o de secado por rotación a partir de una suspensión acuosa del precipitado de alúmina, entonces el material debe tener resistencia a la abrasión para que sea capaz de resistir altas velocidades de circulación. Se ha encontrado que el secado por pulverización de una forma en

20 suspensión, de bohemita, bayerita o gibbsita, de la alúmina da como resultado un material de muy pobre resistencia. Parece que cuando la estructura cristalina es grande o es fijada sustancialmente en el momento del secado por pulverización de la alúmina en finas partículas, se comunica a tales

25 partículas una naturaleza de yeso blanco y tiene lugar un rápido desgaste por abrasión del catalizador acabado resultante, cuando se utiliza en un sistema fluidificado de conversión.

30 Recíprocamente, tal como se ha hecho notar ante-

307248

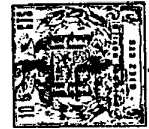


riormente, cuando el secado por pulverización se desarrolla con alúmina que no está en un estado completamente cristalino, tal como por ejemplo el estado de pseudobohemita, las partículas resultantes, disminuidas de tamaño, de alúmina -
5 después de la calcinación son entonces de una naturaleza -
dura y resistente. Parece que las partículas sufren un cambio físico subsiguiente a su formación y adquieren al mismo tiempo nueva cristalización y dureza.

La bibliografía reconoce que la forma de pseudobohemita de la alúmina que tiene un tamaño de cristalitas del
10 orden de 25 a 30 Ångstroms, que es aproximadamente la mitad del tamaño de cristalitas de la bohemita usual preparada -
en laboratorio, de 55 a 60 Ångstroms. De esta manera el -
área superficial de la pseudobohemita será aproximadamente
15 el doble de la de la bohemita y estará dentro del margen -
de 300 a 350 m² por gramo. En un exámen de la pseudobohemita en un difractómetro de Rayos X se ha encontrado que existe un desplazamiento de determinados picos hacia ángulos -
menores. En otras palabras, con una radiación Koc de cobre
20 el pico más intenso de la pseudobohemita se desplazará aproximadamente 1º a 2º 2θ (en que θ = ángulo de Bragg) comparado con la bohemita, y se efectúa la identificación de tal -
forma de pseudobohemita sobre esta base.

El presente invento proporciona un procedimiento,
25 para producir hidrógeno en que una corriente de hidrocarburos normalmente gaseosos es puesta en contacto, en condiciones de descomposición, con un catalizador subdividido en un sistema de conversión al menos parcialmente fluidificado, -
caracterizado por que la corriente de hidrocarburo es puesta
30 en contacto con un catalizador que comprende:

307268



5 1) Un portador que consta, al menos hasta una extensión del 90% en peso, en alúmina que ha sido preparada - precipitando alúmina amorfa desde una solución de sal de - aluminio, y después de ésto, mientras dicha alúmina es mantenida en un estado al menos parcialmente amorfo con tama- ños de cristalitos, que no exceden sustancialmente de los - del estado de pseudobohemita, efectuando las operaciones - de suspender dicha alúmina como una suspensión en un medio acuoso, subdividir dicha suspensión en partículas y secar - 10 dichas partículas, y calcinarlas subsiguientemente, y

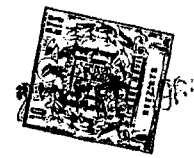
2) Un metal del grupo VIII del sistema periódico - que es incorporado al portador por un método seleccionado - entre

15 a) mezclar una solución de un compuesto de dicho metal con dicha suspensión de alúmina, y

b) impregnar las partículas calcinadas del portador con una solución de un compuesto de dicho metal, y secarlas y calentarlas subsiguientemente.

20 De acuerdo con una realización preferida del invento, el catalizador soportado en una base totalmente de alúmina, o sustancialmente totalmente de alúmina, se obtiene - mezclando el metal activador, tal como por ejemplo una sal ácida de níquel, con la suspensión de hidrogel de alúmina, - antes de que ésta última sea sometida a la subdivisión y secado, por ejemplo en un secador por pulverización u otro - 25 equipo de trituración. Así, el componente activo está en las partículas resultantes secadas por pulverización, y después de completar una operación subsiguiente de calcinación, el catalizador está en forma acabada y dura. Una realización - 30 alternativa del procedimiento del invento comprende la tri-

307268



turación del precipitado de hidrogel, lavado y puesto en -
suspensión, en estado de pseudohemita, y subsiguiente cal-
cinación de las partículas del portador de alúmina secada -
antes de la impregnación con la solución de sal metálica. -
5 Después de la impregnación, las partículas de catalizador -
son secadas y calcinadas nuevamente para proporcionar el -
producto acabado. No se sabe con certeza si la adición de -
la sal metálica a la carga del secador por pulverización -
ayuda a conservar un estado amorfo de pseudohemita de la
10 alúmina o si dicha adición tiene algún otro efecto indepen-
diente sobre el producto. En cualquier caso, para cataliza-
dores soportados en bases consistentes ambas en alúmina-sí-
lice (conteniendo al menos 90% de alúmina) y enteramente en
alúmina, el procedimiento de añadir la sal de níquel a la -
15 carga de suspensión, además de eliminar las operaciones se-
paradas de impregnación y de recalcinación en el proceso -
total de fabricación, parece que proporciona también un ca-
talizador más resistente a la abrasión.

En general, el término "alúmina", tal como se uti-
liza aquí con respecto a la base de catalizador o material -
20 de portador, se refiere a la utilización de un portador to-
do de alúmina, o un portador predominantemente todo de alú-
mina, tal como por ejemplo un compuesto de alúmina-sílice -
en que la alúmina comprende al, menos el 90% aproximadamen-
25 te de la mezcla.

De acuerdo con aspectos específicos de una reali-
zación del presente invento, se produce hidrógeno por puesta
en contacto fluidificado de una corriente de hidrocarburos -
normalmente gaseosos en condiciones de descomposición con -
30 partículas subdivididas de catalizador que comprenden níquel

307268



sobre una base que consiste entre 90% y 98% de alúmina y entre 10 y 2% de sílice, habiendo sido preparadas tales - partículas formando una suspensión de hidrogel de un precipitado mixto de alúmina-sílice añadiendo a dicha suspensión una sal ácida de níquel en una cantidad que proporciona un - catalizador acabado catalíticamente activo y, mientras el - contenido en alúmina de éste es mantenido en un estado de - pseudobohequita, subdividiendo o triturando dicha suspensión en partículas y secando y calcinando dichas partículas para proporcionar la deseada rigurosa resistencia a la abrasión para un óptimo tratamiento fluidificado.

En otra realización específica, el invento incluye un método óptimo para efectuar la descomposición de una - corriente de hidrocarburos en un sistema fluidificado, para producir hidrógeno y carbono que comprende poner en contac - to dicha corriente en condiciones de descomposición con - partículas de catalizador de alúmina-níquel finamente divi - didas, que tienen una resistencia mejorada a la abrasión, - cuyas partículas han sido preparadas formando una suspensión de un hidrogel todo de alúmina precipitado que ha sido lava - do y filtrado bajo condiciones controladas para mantener - a la alúmina en un estado de pseudobohequita, añadiendo una - sal de níquel a la suspensión y subdividiendo ésta en par - tículas y secando y calcinando éstas para formar un compues - to catalizador duro resistente a la abrasión.

Aunque el presente invento se dirige principalmen - te a la utilización de níquel como componente metálico acti - vo del catalizador de descomposición, se sobreentiende que se pueden utilizar, alternativamente con el níquel, otros - metales del grupo VIII de la tabla periódica.

307268



Una corriente de hidrocarburos normalmente gaseosos, como a la que se hace referencia aquí, se refiere a gas natural o a "gas de salida" de refinería que comprende principalmente metano, pero que incluye también cantidades menores de etano, etileno, propano, propileno, butano, isobutano, butileno, isobutileno, etc.

Para un sistema fluidificado de producción de hidrógeno, en que el catalizador experimenta contacto en zonas separadas de conversión y de regeneración, una activación con níquel es el catalizador preferido entre los diversos metales de los grupos del hierro o grupo VIII de la tabla periódica, tal como se ha hecho observar anteriormente. Existen, sin embargo, diversas sales de níquel que pueden ser utilizadas para ser mezcladas con la carga de suspensión para el secador por pulverización u otro medio de trituración, o para la impregnación de las partículas calcinadas de alúmina. Por ejemplo, una solución de nitrato de níquel o de cloruro de níquel es una forma muy deseable para efectuar la incorporación del níquel al catalizador, utilizándose una cantidad tal que proporcione generalmente entre 5% y 20% aproximadamente de níquel, con relación al peso de las partículas de catalizador acabado calcinado.

Al preparar el catalizador mejorado de base de alúmina-sílice resistente a la abrasión, añadiendo una sal de níquel a la suspensión de precipitado de alúmina-sílice no existe el mismo grado de interés en asegurar que la alúmina se conserve en una forma amorfa con tamaños de cristallitos no mayores que un equivalente a la pseudobohequita, tal como es el caso con un flóculo todo de alúmina, ya que la presencia de pequeñas cantidades de sílice misma parece

307263



que añade resistencia a la abrasión, y que la sal metálica añadida tiende aparentemente a retardar el cambio de forma de la alúmina. Sin embargo, hasta que se añade la sal es - generalmente aconsejable mantener otras condiciones favorables para el mantenimiento de la forma de pseudobohemita. -
5 En otras palabras, si la solución de nitrato de níquel se - añade a un precipitado lavado sin retraso y sin calentamiento, se puede confiar en que los iones nitrato retarden el - crecimiento de los cristalitos; pero, si existe un retraso
10 en la adición de sal de níquel a la suspensión lavada, pueden ser necesarias medidas para asegurar el control del estado de la alúmina.

Una medida particularmente ventajosa consiste en el lavado controlado del precipitado o flóculo todo de alúmina antes de la configuración de éste en una suspensión -
15 acuosa con una solución mezclada de una sal metálica, que es triturada hasta obtener las deseadas partículas subdivididas. Las operaciones primitivas de lavado han sido desarrolladas generalmente en múltiples etapas para asegurar la separación sustancialmente completa de los iones ácido, tales como, por ejemplo, los iones cloruro o nitrato que están en el flóculo de alúmina en el momento de precipitar -
20 alúmina amorfa desde una solución de sal de cloruro de aluminio o de nitrato de aluminio. Se ha encontrado que una separación sustancialmente completa de los iones origina un -
25 desarrollo relativamente rápido de cristales en la alúmina, de tal manera que se alcanza el estado de bohemita en un corto período de tiempo al envejecer o calentar. Contrariamente, el presente invento considera un lavado controlado -
30 en que iones ácido residuales permanecen en combinación con



la alúmina en el momento de preparar una carga de suspensión para secar por pulverización. La cantidad de ión ácido puede variar entre 0,20% y 0,30% aproximadamente del hidrogel, dependiendo del tiempo comprendido entre la formación del precipitado de alúmina y la iniciación de la presente operación de trituración, así como del tiempo comprendido antes de la adición de la sal de níquel, o de otra sal de metal del grupo del hierro. En otras palabras, cuando las operaciones de fabricación se desarrollan de una manera sucesiva que lleva a las operaciones de secado por pulverización, transcurriendo solamente unas pocas horas entre la formación del flóculo de alúmina y la adición de la sal de metal de activación, puede quedar un porcentaje relativamente bajo de ión ácido en la suspensión tal como es alimentada en el equipo de secado por pulverización. Por otra parte, cuando el período de tiempo, entre la operación de precipitación y las operaciones de mezclado con sal de metal y de secado por pulverización, resulta mayor que 10 a 12 horas aproximadamente, el contenido en ión ácido está preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 0,30% del precipitado de alúmina amorfa en el momento de preparar tal precipitado como suspensión acuosa para las operaciones de mezclado y trituración.

Otro procedimiento ventajoso para controlar el desarrollo de cristalitas en el precipitado de alúmina amorfa consiste en la regulación de la temperatura durante las operaciones de lavado así como durante la precipitación del flóculo de alúmina a partir de la sal de aluminio, por medio de la solución de hidróxido amónico. En otras palabras, la operación de precipitación se desarrolla preferiblemente

307268



a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente - normal bajando hasta una temperatura del orden de los 4º C, aproximadamente, para reducir la tendencia al desarrollo - de cristales en el hidrogel de alúmina. Subsiguientemente, en lugar de efectuar las 6 ó 7 etapas de lavado usua-
5 les (para la purificación y eliminación de los iones ácido desde el precipitado) a temperaturas elevadas, los sucesivos lavados del precipitado se conducen preferiblemente a - la temperatura ambiente o menor, bajando hasta una temperatura aproximadamente de 4º C, para reducir igualmente la -
10 tendencia al desarrollo de cristalitos en el hidrogel de alúmina.

Las operaciones controladas separadas, concernientes a dejar iones ácido residuales en la suspensión, y al - control de temperatura durante la precipitación y/o duran-
15 te las etapas de lavada, pueden ser utilizadas independientemente o en combinación una con otra para proporcionar a su vez el deseado estado de pseudobohemita a la carga de - alúmina a poner en suspensión y secar por pulverización, - con lo que se alcanza la deseada resistencia a la abrasión
20 en el material portador final o catalizador acabado subsiguientemente a la calcinación.

Ejemplo 1: Se preparó un precipitado de gel de - alúmina-sílice, de 95% de alúmina y 5% de sílice, añadiendo sol de sílice acidificado a cloruro de aluminio diluido y -
25 precipitando con hidróxido de amonio acuoso. Se lavó varias veces el precipitado filtrado por agitaciones y filtraciones separadas, en sucesivas operaciones, con agua débilmente - amoniacal, a la temperatura ambiente y seguidamente fué se-
30 cado por pulverización en un secador por pulverización de -

307268

las dimensiones de planta piloto aproximadamente de 1,5 m. de diámetro, en una atmósfera de aire introducido a 455° C. La corriente de aire apasa hacia abajo en la misma dirección con las partículas y sale a una temperatura aproximadamente de 149° C, de manera tal que todo el calor se utiliza en la evaporación del contenido en agua y no existe - cambio en el tamaño de cristalitas o estado de hidratación de la alúmina. Las microesferas resultantes secadas por pulverización fueron vueltas a lavar subsiguientemente hasta - que quedaras sustancialmente exentas de cloruro, y fueron sometidas seguidamente a calcinación con aire y vapor en - un margen de temperaturas entre 760° y 843° C antes de la - impregnación con níquel. En la operación de impregnación, las microesferas de alúmina fueron puestas en contacto con una solución de nitrato de níquel para proporcionar un contenido de 9,7 % de níquel, con relación al peso del compuesto, después de secar y calcinar nuevamente, aproximadamente a 455° C.

Para determinar la dureza de las partículas y su resistencia a la abrasión cuando se utilizan bajo condiciones fluidificadas de trabajo, una porción de las partículas fué sometida a un ensayo normalizado de desgaste por abrasión de 42 horas. El aparato para el ensayo de desgaste por abrasión utiliza un tubo inferior aproximadamente de 69 cm. de largo por 3,8 cm. de diámetro interior con un disco perforado en el fondo, una cámara superior agrandada de 56 cm. de largo por 12,7 cm. de diámetro interior, y un recipiente recolector de finos, en la parte superior. Una corriente de chorro de aire, con una velocidad de 261 m. por segundo, aproximadamente, pasa hacia arriba a través de una muestra -

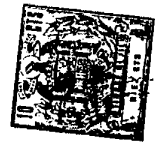
307268



de catalizador de 45 g. en el tubo inferior y lleva a cabo la fluidificación y abrasión de las partículas de catalizador cuando entran en colisión unas con otras. Para fines de comparación, se determina la recuperación, en porcentaje de peso, de finos recogidos en el recipiente de la parte superior, al final de 12 horas de trabajo, como medida de la resistencia a la abrasión. También se calcula la velocidad media horaria de producción de finos para las siguientes 30 horas (entre las 12 y 42 horas), para proporcionar otra guía de evaluación.

El catalizador impregnado con níquel del presente ejemplo, cuando fué sometido al ensayo de abrasión de 42 horas antes mencionado, produjo una pérdida inicial de finos del 9,4% en peso, al final de las primeras 12 horas de ensayo de abrasión, y una velocidad media horaria de producción de finos igual a 0,23%, para el período entre las 12 y 42 horas.

Ejemplo 2: Se preparó un precipitado de hidrogel de alúmina-sílice que comprendía 95% de alúmina y 5% de sílice, de la manera descrita en el ejemplo 1. También, el precipitado filtrado fué lavado varias veces por agitaciones y filtraciones separadas con agua débilmente amoniacal a la temperatura ambiente. Seguidamente se preparó con el precipitado una suspensión acuosa a la que se añadió nitrato de níquel en una cantidad tal que proporcionó 2% en níquel con relación al peso de catalizador resultante, secado por pulverización. Seguidamente, la suspensión fué alimentada a un secador por pulverización de planta piloto para efectuar la trituración de partículas finamente divididas, en aire que se introduce a 455° C. Las partículas secadas por pulverización finamente divididas resultantes, que contenían -



el níquel añadido, fueron sometidas seguidamente a una -
calcinaación aproximadamente a 650° C.

Una porción de las partículas fué sometida a un
ensayo de abrasión en la manera descrita en conexión con
5 el ejemplo 1. Los resultados mostraron una pérdida inicial
de finos del 4,4% en peso al final de las primeras 12 ho-
ras, y una velocidad media horaria de producción de finos
igual a 0,05% para el período entre las 12 y 42 horas.

Una comparación de los resultados de los ejemplos
10 1 y 2 muestra que el catalizador que tiene el componente -
de níquel añadido antes de la operación de secado por pul-
verización, aún cuando contiene un porcentaje menor de ní-
quel, proporciona una resistencia superior a la abrasión.

15 Ejemplo 3: Se preparó un precipitado de gel de -
alúmina por precipitación a la temperatura ambiente de clo-
ruro de aluminio con hidróxido amónico para proporcionar un
flóculo de alúmina amorfa. En este ejemplo, el precipitado
fué sometido a 7 lavados y filtraciones separados para lle-
20 var a cabo la purificación y separación parcial de los io-
nes cloruro. Seguidamente con el flóculo de alúmina lavado
se preparó una suspensión acuosa y es alimentado al seador
por pulverización de planta piloto para llevar a cabo la -
trituration a partículas finamente divididas, en aire a -
25 455° C. Estas partículas fueron sometidas a calcinaación en
aire a una temperatura del orden de 650° C. Después de la -
calcinaación, las partículas finamente divididas de alúmina -
en su totalidad fueron sometidas a impregnación con una so-
lución de nitrato de níquel en una cantidad que proporciona
30 un catalizador acabado que contiene 8,9%, en peso de níquel,

307268



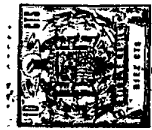
siendo nuevamente secado y calcinado a aproximadamente -
650° C el catalizador después de la impregnación con níquel.

5 El catalizador así impregnado, cuando fué sometido al ensayo normalizado de abrasión de 42 horas, proporcionó una pérdida inicial de finos del 4,6 % en peso, al final de las primeras 12 horas de ensayo, y una velocidad media horaria de producción de finos igual a 0,09% para el periodo entre las 12 y 42 horas.

10 Ejemplo 4: Se preparó un precipitado de gel todo de alúmina de una manera similar a la descrita en conexión con el ejemplo 3. Se añadió una solución de nitrato de níquel al precipitado lavado que fué elaborado en una suspensión para secar por pulverización, utilizando una cantidad
15 para proporcionar aproximadamente 7% en peso de níquel, con relación al peso de catalizador acabado. La suspensión, con la sal de níquel añadida, fué seguidamente secada por pulverización, de una manera similar a la descrita previamente - en conexión con los otros ejemplos, en una atmósfera de aire a aproximadamente 455° C para proporcionar partículas de -
20 catalizador microesféricas finamente divididas. Estas partículas fueron sometidas a calcinación aproximadamente a 650° C después de la operación de secado por pulverización y antes de la utilización o del ensayo de desgaste por abrasión.
25

El catalizador fué sometido al ensayo de desgaste por abrasión y los resultados mostraron una pérdida inicial de finos de 2,6 % en peso, al final de las primeras 12 horas de ensayo, y una velocidad media horaria de producción de finos igual a 0,04% para el periodo entre las 12 y 42 -
30

307268



horas.

Ejemplo 5: Se preparó un precipitado de gel de -
alúmina por precipitación a la temperatura ambiente de clo-
ruro de aluminio, al que se añadió hidróxido amónico para
5 proporcionar un pH aproximadamente de 8,1. El precipitado
filtrado fué lavado 6 veces por agitaciones y filtraciones
separadas en 6 operaciones sucesivas con agua débilmente -
amoniacal, a la temperatura ambiente. El contenido en cloro
en la torta de filtración de la alúmina después de los 6 -
10 lavados resultó ser de 0,01% en peso. Se midió el total -
de materia volátil como el 92,0% en peso del precipitado -
de alúmina de la torta de filtración no secada. Un estudio
de Rayos X de una muestra del hidrato de alúmina secado in-
dicó que, de la porción de ésto medible en un difractome-
15 tro de Rayos X, aproximadamente el 50% de los tamaños de -
cristalitos eran de la forma mayor de bayerita y aproxima-
damente el 50% de la forma de bohemita.

El hidrogel de alúmina, después de los lavados y
filtraciones, fué puesto en suspensión en agua, previamen-
20 te al secado por pulverización para la formación de micro-
esferas, en un secador por pulverización de planta piloto
de 1,5 m. de diámetro. En este se introdujo aire calentado
aproximadamente a 540° C en corriente de la misma dirección
que la carga, abandonando el secador por pulverización en-
25 tre 150° C y 177° C aproximadamente, de tal manera que el
calor absorbido por las partículas fué disipado en la eva-
poración del contenido en agua arrastrada y no se produjo -
cambio en la estructura de los cristalitos de las partícu-
las. Las microesferas resultantes, secadas por pulveriza-
30 ción y recogidas, fueron calcinadas subsiguientemente apro-

307268



ximadamente a 816° C y sometidas seguidamente a impregnación con níquel. En la operación de impregnación, las microesferas de alúmina fueron puestas en contacto con una solución de nitrato de níquel para proporcionar, después de secar y calcinar aproximadamente a 650° C durante un período de dos horas, un compuesto que contenía aproximadamente 20% en peso de níquel con relación al peso del compuesto.

Para determinar la dureza de las partículas y su resistencia a la abrasión cuando se utilizan bajo condiciones de trabajo fluidificadas, una porción de las partículas fué sometida al ensayo normalizado de desgaste por abrasión de 42 horas. El catalizador impregnado con níquel del presente ejemplo exhibió una pérdida inicial de finos de 12,4% en peso, al final de las primeras 12 horas de ensayo de desgaste por abrasión, y una velocidad media horaria de producción de finos igual a 0,12% para el período entre las 12 y 42 horas.

Ejemplo 6: En otro ejemplo, se preparó un precipitado de gel de alúmina por precipitación a la temperatura ambiente a partir de cloruro de aluminio con hidróxido amónico de una manera similar a la descrita en el ejemplo 5 antes mencionado. Sin embargo, el precipitado fué sometido en este caso solamente a 3 agitaciones y lavados separados con agua débilmente amoniacal para llevar a cabo la purificación y separación parcial de iones de cloruro desde el hidrogel de alúmina. El material de torta de filtro de hidrogel de alúmina, después de los tres lavados separados, resultó tener 93,2% de materia volátil y 0,26% de cloro. Un estudio de Rayos X de una muestra de la torta de filtro de

307268

23 FEB 1955

alúmina secada indicó que la alúmina era de un tipo con un pequeño tamaño de cristalitas, aproximadamente de 24 ⁰Angstroms, y al estado de pseudobohemita.

5

El catalizador de este ejemplo fué sometido a impregnación con nitrato de níquel y a calcinación de acuerdo con las operaciones del ejemplo 5 para proporcionar también un catalizador resultante con un contenido en níquel de - aproximadamente 20% en peso de compuesto. El catalizador - acabado fué sometido al ensayo de desgaste por abrasión de 42 horas, cuyos resultados mostraron una pérdida inicial de finos, después de 12 horas, de 4,5% y una velocidad media - horaria de producción de finos, para el período de las 12 a 42 horas, de 0,04%.

10

15

Se ha de observar, comparando las velocidades de desgaste por abrasión de este último catalizador con las - del catalizador del ejemplo 5, que en cada caso el desgaste por abrasión era solamente en tercio (1/3) aproximadamente del catalizador del ejemplo 5. En otras palabras, parece - que el contenido aumentado de cloro en el hidrogel de alúmina, preparado para la carga al secador por pulverización, - efectuó un retraso en el desarrollo de cristalitas, y fué - suficiente para mantener a la alúmina en forma de pseudobohemita en el momento de secar por pulverización, permitiendo las subsiguientes operaciones de calcinación o calentamiento y envejecimiento, completar la transformación hasta la forma gama de la alúmina y hasta una dureza resultante - deseada a partir de la producción del secado por pulverización.

20

25

30

Ejemplo 7: En este ejemplo se preparó un precipitado de gel de alúmina a partir de una solución de cloruro

307268

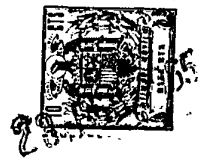


23

de aluminio de una manera similar a la descrita en los -
ejemplos precedentes. El precipitado de hidrogel fué some-
tido también a una pluralidad de operaciones de lavado y -
filtración con agua amoniacal para llevar a cabo una sepa-
5 ración parcial de los iones cloro de aquel. Seguidamente,
el hidrogel de alúmina lavado fué puesto en suspensión con
agua para la carga en el secador por pulverización, de la
manera hasta ahora descrita en los ejemplos precedentes, -
para proporcionar microesferas resultantes finamente divi-
10 didas, apropiadas para una base de catalizador después de
calcinar. Un estudio de las microesferas en difractor
de Rayos X, hecho antes de la calcinación, mostró que ta-
les esferas estaban en el estado de pseudobohemita con un
pequeño tamaño de cristalitas, aproximadamente de 26 ⁰Ángs-
15 trome. También, el análisis de las esferas mostró que la -
materia volátil era el 70,5% en peso de éstas. Las micro-
esferas fueron impregnadas subsiguientemente con una solu-
ción de nitrato de níquel, para producir un compuesto que -
tenía aproximadamente 10% de níquel, con relación al peso
20 de aquel, después de lavar y calcinar a 843°C.

El catalizador acabado mostró en el ensayo de -
desgaste por abrasión una pérdida inicial de finos después
de 12 horas de 4,6%, y una velocidad media horaria de produc-
ción de finos, para el período de las 12 a 42 horas, de -
25 0,09%.

Ejemplo 8: En este ejemplo se utilizó un material
de alúmina finamente dividido comercialmente obtenido, ci-
tado generalmente como alúmina Alcoa C-31, como base de ca-
talizador para impregnación con níquel. Un estudio de Rayos
30 X de las partículas C-31 indicó que el material estaba prin-



principalmente en la forma de gibbsita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), con grandes tamaños de cristalitos.

5 Subsiguientemente el material fué calcinado e -
impregnado con una solución de nitrato de níquel para pro-
porcionar 11,6% de níquel en peso con relación al producto
acabado lavado, secado y calcinado. También, el catalizador
acabado fué sometido a un ensayo de desgaste por abrasión
de 42 horas, proporcionando resultados que muestran una -
pérdida inicial de finos, después de 12 horas, de 28%, y
10 una velocidad media horaria de producción de finos, para el
período de las 12 a 42 horas, de 0,86%.

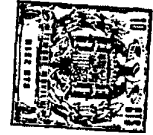
Aquí también, se puede notar que la alúmina en el
estado de pseudobohemita en el momento de la trituración, -
proporcionó un catalizador duro resultante resistente a la
15 abrasión, mientras que en comparación las partículas de ca-
talizador preparadas a partir del C-31 (alúmina gibbsita) -
tenían dureza y resistencia a la abrasión insatisfactorias
para su utilización en una operación fluidificada, ya que -
las pérdidas de finos fueron mayores que las permisibles -
20 para una instalación aceptable que trabaja en continuo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
los Estados Unidos de América, el día 19 de Diciembre de -
1.963, con el número 331.938 y 331.958, se acoge a los be-
neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
25 dad Industrial.

- N O T A -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente -

307268



de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para producir hidrógeno, en -
el que una corriente de hidrocarburo normalmente gaseoso
es puesta en contacto en condiciones de descomposición -
con un catalizador subdividido en un sistema de conversión
al menos parcialmente en estado fluidificado, caracteriza-
do porque la corriente de hidrocarburo es puesta en contac-
to con un catalizador que comprende 1) un portador que con-
10 siste, al menos hasta la extensión de 90% en peso, de alú-
mina que ha sido preparada precipitando alúmina amorfa des-
de una solución de sal de aluminio y después de esto, mien-
tras dicha alúmina es mantenida en estado al menos parcial-
mente amorfo con tamaños de cristalitos que no exceden sus-
15 tancialmente de los del estado de pseudobohemita, efectuar
las operaciones de suspender dicha alúmina como una suspen-
sión en un medio acuoso, subdividir dicha suspensión en for-
ma de partículas y secar dichas partículas, y subsiguiente-
mente calcinar la misma, y 2) un metal del grupo VIII del -
20 Sistema Periódico que es incorporado al portador por un mé-
todo seleccionado de a) mezclar una solución de un compuesto
de dicho metal con dicha suspensión de alúmina, y b) impreg-
nar las partículas del portador calcinadas con una solución
de un compuesto de dicho metal, y subsiguientemente secar -
25 y calentar.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en -
el que la alúmina amorfa es precipitada desde una solución
de una sal ácida de alúmina, preferiblemente desde una so-
lución de cloruro de aluminio o nitrato de aluminio.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó

307250



2, en el que la alúmina amorfa es precipitada por adición de hidróxido de amonio a la solución.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que la alúmina precipita antes de que su suspensión en el medio acuoso sea sometida a un tratamiento de lavado que deja en dicho precipitado una cantidad de ácido en el cual retarda el crecimiento de cristales durante las operaciones de suspensión, subdivisión y secado.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la alúmina es precipitada desde solución de cloruro de aluminio y el lavado es controlado para dejar en el precipitado un contenido de cloro desde 0,2 a 0,3% en peso.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la alúmina amorfa es precipitada a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, pero no por debajo de unos 4°C.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la alúmina amorfa antes de la suspensión en el medio acuoso es lavada a una temperatura en el margen desde aproximadamente 4°C hasta aproximadamente la temperatura ambiente.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el período de tiempo entre las operaciones de precipitación de la alúmina amorfa y secado de la alúmina es mantenido por debajo del punto en el que los tamaños de los cristalitos excederían sustancialmente los del estado de pseudobohemita en el momento de secado.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el contenido de ion ácido del precipitado, la temperatura de precipitación, la temperatu-

307268



23 F

ra de lavado, y el período de tiempo entre la precipitación y secado están correlacionados de una manera mediante la -
cual los tamaños de los cristallitos no excederán sustan-
cialmente de los del estado de pseudobohemita en el momen-
to del secado.

5

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el portador consiste, en esencia, enteramente en alúmina.

10

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el portador contiene desde 2 a 10 % de sílice derivada por adición de un sol de sílice acidificado a la solución de sal de aluminio antes de la precipitación de la alúmina, y el metal del grupo VIII es incorporado al portador mezclando una solución de uno -
de sus compuestos con la suspensión antes de que ésta sea subdividida en partículas y secado.

15

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el metal del grupo VIII del Sistema Periódico es níquel, y la solución del compuesto -
de níquel es suministrada en una cantidad que proporciona un catalizador acabado que contiene desde 5 hasta 20 % de níquel.

20

13.- Procedimiento para producir hidrógeno.

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

25

307268



Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

23 FEB. 1965

P. A.

Alberto de Elzaburra
Por Redos

307268