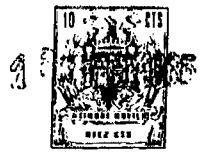


4396



PATENTE DE INVENCION

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"METODO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR  
DE NIQUEL-ALUMINA".

*Solicitante:* ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad  
norteamericana, residente en Elizabeth, New Jersey,  
EE. UU. de A.

=====

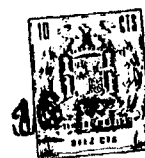
Esta invención se relaciona con un catalizador  
de níquel de elevada actividad y mantenimiento de  
ésta.

Los catalizadores de níquel se producen de  
5. acuerdo con la presente invención mediante copracipi-



- pitación de níquel y aluminio como hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos, con un agente precipitador, tal como bicarbonato amónico, para obtener un precipitado de elevado contenido de níquel respecto al contenido de aluminio, por ejemplo de 0,4 a 1,3 átomos-gramo de níquel por átomo-gramo de aluminio, y libre de sustancias que no han de permanecer en el catalizador terminado cuando se seca el precipitado y se calcina luego en aire a temperaturas adecuadas. La actividad y mantenimiento de la misma de este tipo de catalizador se acentúan mediante ciertos metales, concretamente bario, estroncio, cesio y potasio añadidos al precipitado húmedo en pequeñas cantidades antes del secado y calcinación, como óxidos o compuestos descomponibles en óxidos en la calcinación. El metal promotor se mezcla en una proporción de 0,001 hasta 1,0 átomos de metal promotor por átomo de nitrógeno. El resultante producto calcinado se activa finalmente mediante un tratamiento con hidrógeno, que reduce el óxido de níquel en el producto calcinado. Los catalizadores de níquel así obtenidos se distinguen de los catalizadores de níquel-alúmina mejor conocidos en su método de preparación, como asimismo en varias características tales como su elevado contenido de níquel, elevado área superficial, facilidad de reducción, elevada actividad y buen mantenimiento de la misma.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Los catalizadores de níquel en los que se



- impregna un soporte o vehículo refractario sólido tal como magnesia, caolín o arcilla de china, (silicatos de alúmina) o alúmina con un compuesto de níquel, con o sin óxidos metálicos alcalinos y metálicos alcali-
5. no-térreos como promotores, se han empleado, como es sabido, para reaccionar parafinas  $C_1$  a  $C_4$  con vapor de agua a temperaturas superiores a  $537^{\circ}78^{\circ}C$  para formar principalmente hidrógeno y óxidos de carbono. Esta reacción a elevadas temperaturas es endotérmica
10. y el catalizador se expone a tales temperaturas. Los promotores están indicados para reducir el depósito de carbono. Los mismos tipos de catalizadores de níquel preparados por impregnación y sin calcinación controlada han sido descritos como empleados en la
15. reforma con vapor de agua de hidrocarburos superiores para producir metano a temperaturas de hasta  $550^{\circ}C$ , no habiéndose indicado ningún ensayo que mostrase si son capaces de mantener una elevada actividad durante un período suficientemente largo para hacer práctico su empleo.
- 20.

De acuerdo con los descubrimientos de la presente invención, los catalizadores de níquel- $Al_2O_3$  de elevado contenido de níquel y con gran área superficial preparados mediante una técnica de coprecipitación empleando  $CO_2$  y  $NH_4$  y con temperaturas de secado y calcinación esencialmente controladas, han resultado

25. ser convenientemente reducibles, para resultar mas



activos, y poseer unos niveles inferiores de desactivación en ensayos de duración prolongada consistentes en la reacción de vapor de agua con parafinas C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub> para producir metano, respecto a otros tipos de catalizadores de níquel, incluyendo tipos comerciales y los descritos en la literatura.

5. El catalizador de níquel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con elevado contenido de níquel y gran área superficial, incluso sin promotor, ha resultado ser notablemente mas activo y estable que otros tipos de catalizadores que contienen un promotor potásico, pudiéndose hacer más efectivos aún cuando se preparan de la manera adecuada con ciertos promotores o activadores, particularmente bario, estroncio, cesio o potasio, cada uno de los cuales tiene un diferente orden de efectividad.

10. Los estudios sobre la técnica de coprecipitación han demostrado que las variables de la preparación, particularmente las temperaturas, son importantes para determinar la actuación del catalizador.

15. Es importante evitar una exposición del catalizador a elevadas temperaturas que tienden a causar un deterioro indicado por un área superficial disminuída. Es también importante evitar la contaminación del catalizador por sustancias que tienden a desactivarlo, tales como compuestos que contengan azufre, halógenos y otros contaminadores.

20. El procedimiento preferido de producción del

25.



- catalizador de níquel-alúmina coprecipitado de una manera que produzca un catalizador reproduciblemente superior, consiste en preparar una solución acuosa de nitrato de níquel y nitrato aluminico en proporciones deseadas empleando preferiblemente agua desionizada para evitar indeseadas sales contaminadoras. El bicarbonato amónico se añade a la solución de las sales como agente precipitador gradualmente con agitación de la solución y mantenimiento de la misma a una adecuada temperatura del orden de 0 a 100°C y preferiblemente entre 32'23 y 100°C. El precipitado de carbonato básico de níquel-aluminio se separa del exceso de solución y se seca a una temperatura adecuada, preferiblemente del orden de 93'34 a 204'45°C aproximadamente. Después del secado, que normalmente se realiza durante unas 18 horas, el precipitado seco se calcina en presencia de gas que contenga oxígeno o aire, a una adecuada temperatura de calcinación dentro de unos límites críticos de 315'56 a 496'12°C. Pueden separarse gránulos de catalizador de un tamaño adecuado del material calcinado mediante cernido, o bien puede formarse el catalizador por varios medios en cualquier forma deseada.

- Durante la calcinación, el níquel y el aluminio están en forma oxidada y para una activación final se somete el catalizador a tratamiento con hidrógeno a una temperatura del orden de 315'56 a 496'12°C aproximadamente. El tratamiento de reducción puede llevarse



a cabo después de haberse cargado el catalizador en un reactor.

En los siguientes ejemplos se indican detalles de los métodos preferidos de preparación del catalizador, uso del mismo y ensayo de él.

5.

EJEMPLO 1.-Catalizador de níquel- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin promover, y de elevada actividad.

10. Para preparar un catalizador de níquel- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin promover y empleando la técnica de coprecipitación, se disolvieron 740 gramos de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 750 gramos de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 3 litros de agua desionizada. Con la temperatura de solución a  $10^\circ\text{C}$  aproximadamente, se añadieron 1.040 gramos de  $\text{CO}_3\text{H}_2\text{NH}_4$  a un ritmo controlado mientras se calentaba suficientemente para  
15. que la temperatura no descendiese durante la coprecipitación por debajo de  $0^\circ\text{C}$ . Se agitó continuamente la suspensión durante la coprecipitación. Una vez -  
20. terminada la precipitación, se agitó la suspensión durante 30 minutos mas, separándose luego el precipitado del exceso de solución por filtración con un embudo Büchner, sin lavado. El resultante precipitado se secó durante toda la noche en un horno a  $176'66^\circ\text{C}$  y se calcinó luego en aire durante 4 horas a  $398'89^\circ\text{C}$ .

25. El resultante catalizador sin promover así formado posee un contenido en nitrógeno del 47,1% en peso. Tiene un área superficial total B.E.T. de  $170 \text{ m}^2$  por gramo de catalizador y un área superficial de



de níquel, medida mediante quimioabsorción con H<sub>2</sub> de 20 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador.

El catalizador así preparado se cargó en un reactor, se redujo con hidrógeno durante 10 horas a la temperatura relativamente baja de 371'11°C y se midió su actividad pasando un 95% de n-exano sobre él a 10,6 W/Hr/W, a 371'11°C (temperatura del baño de plomo en el que se sumergió el reactor) y 35'15 kg/cm<sup>2</sup> con 2 kilos de H<sub>2</sub>O por kilo de hidrocarburo. En la hora 38 a 54 de alimentación, el catalizador convirtió un 20,6 % de la alimentación produciendo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub>\* separado).

15.	CH <sub>4</sub>	47.05
	H <sub>2</sub>	30.56
	CO	0.63
	CO <sub>2</sub>	21.75

El valor térmico de este gas sobre una base seca, con todo el CO<sub>2</sub> separado, salvo un 2%, es de 6449'784 KCl/m<sup>3</sup>.

Como la reacción es exotérmica, el diferencial de temperatura entre la entrada y la salida en una capa fija de catalizador fresco elevadamente activo puede ser hasta de 37'78°C ó mas. Se realizó un esfuerzo para mantener al reactor cerca de las condiciones isotérmicas a efectos de ensayo, manteniendo al



tubo de reacción de acero o reactor sumergido en un baño de plomo fundido a una temperatura controlada tal como la temperatura en el centro geométrico de la capa de catalizador del reactor.

5. Se preparó una serie de catalizadores de una composición nominal del 45 al 50% en peso de níquel mediante la técnica de coprecipitación sin ninguna adición de promotor. Sin embargo, las temperaturas de coprecipitación, secado y calcinación
10. se variaron para observar como afectaban estas variables: las áreas superficiales total y de níquel, la actividad inicial y el mantenimiento de la actividad del catalizador en una reacción de exano con vapor de agua a 371°11°C. El área superficial de níquel se determinó para cada uno de los catalizadores
15. por mediciones de absorción química con hidrógeno después de la reducción en H<sub>2</sub> a 371°11°C. Las mediciones del área superficial del níquel mostraron que el catalizador tenía un área superficial de níquel del ór-
20. den de 90 a 30 m<sup>2</sup> por gramo.

25. La actividad de cada catalizador se midió en un ensayo standard mediante la reacción de exano con vapor de agua usando un kilo de exano por 2 kilos de agua a razón de 5'6 kilos de exano por kilo de catalizador por hora en un reactor sumergido en un baño de plomo fundido mantenido a una temperatura de 371°11°C y bajo una presión de 35'15 k/cm<sup>2</sup>.



Los catalizadores se prerredujeron durante 10 horas con H<sub>2</sub> a la temperatura relativamente baja de 371'11°C para asegurar también la fácil reducción de un buen catalizador.

- 5. Se efectuaron ensayos durante un periodo de 50 a 100 horas y se determinó la actividad mediante el grado de conversión de exano y el valor térmico del gas. En general, la actividad a 50 horas aproximadamente de alimentación se empleó como medida de actividad inicial y mantenimiento de la actividad del catalizador.

EJEMPLO 2- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promover.

- 15. Se preparó un catalizador como en el ejemplo 1, con la excepción de que la coprecipitación se llevó a cabo a 48'89°C, la suspensión se agitó durante 2 horas mas a 48'89°C y el precipitado se secó a 110°C durante toda la noche. Se calcinó luego el material secado en aire en un horno durante 4 horas a 398'89°C. El catalizador mostró un análisis del 47'7% en peso de Ni, un área total de 184 m<sup>2</sup> por gramo mediante B.E.T. En el ensayo standars el catalizador convirtió un 58,6% de la alimentación en las horas 32 a 40 de la misma, produciendo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, porcentaje molar(seco, con todo el material C<sub>2</sub>+ separado).

25.	CH <sub>4</sub>	56.27
	H <sub>2</sub>	21.73
	CO	0.02
	CO <sub>2</sub>	21.98



El valor térmico de este gas sobre una base seca, con todo el CO<sub>2</sub> salvo un 2% separado, es de 7141'008 KCl/m<sup>3</sup>.

EJEMPLO 3- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promover.

5. Se preparó un catalizador como en el ejemplo 2, con la excepción de que el material precipitado se secó durante toda la noche a 176'66°C. Luego se calcinó el precipitado seco en aire en un horno durante 4 horas a 398'89°C. El catalizador mostró un análisis de
10. un 49,9% en peso de níquel, tenía un área superficial total mediante B.E.T. de 207 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador y un área superficial de níquel de 23 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador, medido mediante absorción química con H<sub>2</sub> después de la reducción con H<sub>2</sub> a 371'11°C. En
15. el ensayo standars, el catalizador convirtió un 78,0% de la alimentación durante las horas 40 a 50 de aquella y produjo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> separado).

20.	CH <sub>4</sub>	68.73
	H <sub>2</sub>	11.38
	CO	0.49
	CO <sub>2</sub>	19.39

25. El valor térmico de este gas sobre una base seca, con todo el CO<sub>2</sub> salvo un 2% separado, es de 7933'464 KCl/m<sup>3</sup>.

309396



EJEMPLO 4- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promover.

Se preparó un catalizador como en el ejemplo 2, con la excepción de que aquel se calcinó durante 4 horas en aire en un horno a 548'89°C. El catalizador

5.       mostró un análisis del 48,4% en peso de níquel y tenía un área superficial total, medida mediante B.E.T., de 143 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador. En el ensayo standard, el catalizador convirtió un 15,3% de la alimentación durante las horas 16 a 20 de la misma, produciendo

10.       un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> + separado).

	CH <sub>4</sub>	40.66
	H <sub>2</sub>	37.38
15.	CO	0.08
	CO <sub>2</sub>	21.88

El valor térmico del gas sobre una base seca, con todo salvo un 2% de CO<sub>2</sub> separado, es de 5938'968 KCal/m<sup>3</sup>.

20.       EJEMPLO 5- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promover.

Se preparó un catalizador como en el ejemplo 2, con la excepción de que la coprecipitación se efectuó entre 100 y 87'77°C y se calentó la suspensión durante 2 horas mas a 100°C. El material precipitado se

25.       secó durante toda la noche a 110°C y luego se calcinó a 398'89°C durante 4 horas en aire en un horno. Mostró un análisis de un 48,7% en peso de níquel, un área



superficial total por B.E.T. de 195 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador y un área superficial de níquel de 29 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador, después de su reducción con H<sub>2</sub> a 371' 11°C. En el ensayo standard, el catalizador

5. convirtió un 67,8% de la alimentación durante las horas 42 a 50 de la misma y produjo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> \* separado).

10.	CH <sub>4</sub>	63.91
	H <sub>2</sub>	14.18
	CO	0.52
	CO <sub>2</sub>	21.39

El valor térmico de este gas sobre una base

15. seca, con todo el CO<sub>2</sub> salvo un 2% separado, es de 7673'056 KCl/m<sup>3</sup>.

EJEMPLO 6-Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promover.

Se preparó un catalizador como en el ejemplo

20. 2, con la excepción de que el precipitado se secó durante toda la noche a 176'66 y se calcinó luego en aire en un horno durante 4 horas a 398'89°C. El catalizador mostró un análisis de un 49,4% en peso de níquel, con un área superficial total por B.E.T. de 190 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador y un área superficial de níquel mediante absorción química con H<sub>2</sub> de 24 m<sup>2</sup> por gramo de

25. catalizador después de la reducción con H<sub>2</sub> a 371'11°C. En el ensayo standard, el catalizador convirtió un 46,9

309396



% de la alimentación durante las horas 56 a 60 de la misma, produciendo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> \* separado).

5.

CH <sub>4</sub>	51.68
H <sub>2</sub>	25.57
CO	0,47
CO <sub>2</sub>	22.27

10.

El valor térmico de este gas sobre una base seca, con todo salvo un 2% del CO<sub>2</sub> separado, es de 6802°656 KCl/m<sup>3</sup>.

EJEMPLO 7- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promover.

15.

Se preparó un catalizador como en el ejemplo 6, con la excepción de que el precipitado seco se calcinó a 548°89°C durante 4 horas en aire en un horno. El catalizador mostró un análisis de un 49,4% en peso de níquel, con un área superficial total mediante B.E.T. de 149 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador, y un área superficial de níquel de 9 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador, medido mediante absorción química con H<sub>2</sub> después de la reducción con H<sub>2</sub> a 371°11°C. En el ensayo standard, el catalizador convirtió un 31,7% de la alimentación durante las horas 46 a 50 de la misma, produciendo un gas seco de la siguiente composición:

20.

25.

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> \* separado).

CH <sub>4</sub>	45.60
H <sub>2</sub>	30.68
CO	0.66
CO <sub>2</sub>	23.05

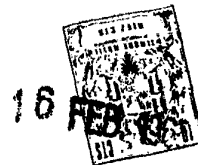
5. El valor térmico de este gas sobre una base seca, con todo el CO<sub>2</sub> salvo un 2% separado, es de - 6366'36 KCal/m<sup>3</sup>.

10. Un exámen de los ejemplos 1 a 7 muestra que un cuidadoso control de las variables de la preparación es necesario para la obtención de los mejores resultados. Todos los precipitados calcinados a temperaturas superiores a 496'12°C, como en el ejemplo 7, fueron de actividad inferior y de áreas totales y de níquel inferiores también. Así, los precipitados deben calcinarse preferiblemente entre 315'56 y 496'12°C.

15. La temperatura de secado del precipitado está relacionada preferiblemente con la temperatura de coprecipitación para la obtención del mejor rendimiento. Si la coprecipitación se efectúa entre 32'22 y 65'55°C, el precipitado debe secarse entre 149 y 204'45°C y preferiblemente entre 171'11 y 358'22°C. Si la coprecipitación se efectúa entre 65'55 y 100°C, el precipitado debe secarse entre 197'33 y 149 °C y preferiblemente entre 104'44 y 115'55°C. Si el precipitado se obtiene por debajo de 32'22°C, debe secarse por encima de 176'66°C, pero por debajo de la temperatura de calcinación de 315'56°C. Las condiciones globales pre-

20.

25.



feridas incluyen una coprecipitación entre 32'22 y 100°C, un secado entre 197'33 y 204'45°C y una calcinación en aire entre 315'5 y 496'12°C.

- Los ensayos mostrados en los ejemplos 1 a 7
5. demostraron que el catalizador de níquel-álumina producido con las técnicas descritas es superior incluso sin promotor respecto a los catalizadores comerciales de níquel descritos en la literatura y que contienen promotores.
  10. Usando las técnicas descritas de coprecipitación, secado y calcinación, se añadieron varios compuestos metálicos alcalinos y alcalino-térreos a los precipitados al nivel del 3% en peso para determinar los efectos de los metales añadidos sobre la actividad del catalizador.
  15. Los metales alcalinos sodio y potasio se añadieron como hidróxidos y los otros metales como nitratos. A partir de estos ensayos, se determinó que la actividad inicial del catalizador se incrementa y el mantenimiento de la actividad se mejora principalmente mediante los metales bario, estroncio, cesio y potasio y se disminuye mediante el sodio. El calcio pareció no tener ningún efecto neto sobre el catalizador, pero podría ser un promotor posiblemente a concentraciones superiores. En general, cuanto mayor sea el número atómico del metal usado como activador o promotor para una concentración determinada, mayor será la eficacia del metal para incrementar la actividad del catalizador. En la
  - 20.
  - 25.



siguiente tabla se ilustra una comparación representativa de resultados.

TABLA I

Comparación de promotores para catalizadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de elevada actividad.

Promotor al nivel del 3 <sup>o</sup> en peso.	Número atómico.	Actividad en la hora 1'416 m <sup>3</sup> /Hr.gas producido (1)	% incremento respecto a catalizador sin promover.
Na	11	3.0	-50
10. K	19	9.4	+55
Cs	55	10.5	+72
. Ca	20	6.0	0
Sr.	38	8.0	+34
Ba	56	10.2	+70

(1). Ensayo standard: 5,6 W/Hr/W de exano, 371'11°C, 35'15 k/cm<sup>2</sup>, 2#H<sub>2</sub>O/#HC. Catalizador prerreducido con H<sub>2</sub> durante 10 horas a 371'11°C.

Se hace hincapié en los promotores de bario y estroncio porque pueden emplearse para producir un catalizador de costo relativamente bajo con un destacado mantenimiento de la actividad, además de una buena actividad inicial. El cesio hace al catalizador activo, pero incrementa el costo del mismo. El potasio hace un catalizador económico, con buena actividad inicial, pero el mantenimiento de la misma es mas deficiente que el de un catalizador pro  
25. movido con bario o estroncio.

Las mediciones del área superficial sobre una serie de catalizadores promovidos y preparados con las mismas técnicas que el catalizador sin promover muestran que aunque el promotor incre-



menta la actividad del catalizador, disminuye el área superficial total del mismo. Sin embargo, los promotores de cesio, bario y estroncio no disminuyen el área superficial total tanto como el potasio.

5. Promotor a un nivel nominal del 3% en peso. Area superficial total en m<sup>2</sup> por gramo de catalizador por B.E.T.

	<u>Promovido</u>	<u>Sin promover</u>
K	110(1)	190(1)
Cs	181(1)	190(1)
Sr	153(2)	184(2)
10. Ba	140(2)	184(2)

(1) Cationes Ni-Al coprecipitados entre 87'78 y 100°C, secados a 176'66°C y calcinados a 454'44°C.

(2) Cationes de Ni-Al coprecipitados a 49°C, secados a 110°C y calcinados a 454'44°C.

15. Este efecto es inesperado, puesto que normalmente cabría esperar que el catalizador con el mayor área superficial fuese el mas activo. Estudios realizados con el uso de la técnica de absorción química con H<sub>2</sub> del área superficial de níquel de catalizador promovido y sin promover, mostraron que el promotor no incrementaba el área superficial del níquel y no mejoraba la resistencia a la sinterización del área superficial del níquel.

20.



Area superficial de níquel en m<sup>2</sup>/gramo de catalizador

Tratamiento durante toda la noche con H <sub>2</sub> a temperatura determinada.	Promovido con 3% en peso de bario.(1)	Sin promover (1)
---	---------------------------------------	------------------

5.	371'11°C	22	25
	593'33°C	22	24
	704'44°C	20	23

(1). Ambos catalizadores preparados mediante coprecipitación de cationes de Ni-Al a 49°C, secado a 1044°C y calcinación a 398'89°C. Análisis del catalizador promovido, 47,6% en peso de níquel; análisis de catalizador sin promover, 47,7% en peso de níquel.

El área superficial de níquel de los catalizadores sin promover y promovido, mostró sin embargo una excelente resistencia a la sinterización. Así, el efecto del promotor sobre el catalizador es enteramente inesperado, puesto que el promotor causa (1) un área superficial total inferior, (2) no incrementa el área superficial del níquel y (3) no mejora la resistencia a la sinterización del área superficial del níquel. Esto sugeriría que el promotor afecta a la reacción del gas de ciudad directamente de alguna manera. Como comprobación directa de esto, un catalizador preparado con el doble de bario respecto al que había sido empleado previamente (es decir aproximadamente un 6% en peso en lugar de un 3% en peso de bario) mostró una actividad grandemente perfeccionada medida en un ensayo de actividad standard. Unas pruebas prolongadas con los diversos catalizadores, que dura-

3093



ron hasta 1.200 horas, mostraron también que el catalizador promovido con bario resistía la pérdida de actividad catalizadora mucho mejor que un catalizador promovido con potasio. Análisis de catalizadores vertidos después de ensayos standard en plantas pilotos, mostraron que el promotor de potasio era grándemente separado del catalizador, pero que todo el promotor de bario permanecía esencialmente en aquel.

% en peso de promotor mediante análisis químico húmedo.

	<u>Cargado</u>	<u>Después de 100 horas de alimentación (1).</u>
K	2.7	1.3
Ba	2.9	2.8

(1). 5,6 W/Hr/W de exano, 2# H<sub>2</sub>O/# HC, 371'11°C y 35'15 k/cm<sup>2</sup>. Así, en términos de mantenimiento de la actividad, los promotores alcalino-térreos, tales como bario y estroncio, son preferidos a los promotores alcalinos, tales como potasio y cesio.

Ensayos realizados con catalizadores promovidos muestran también que tales catalizadores promovidos, preparados al nivel de temperaturas de coprecipitación y secado preferidas, expuestas para los catalizadores sin promover, son superiores a los catalizadores preparados fuera de dicho nivel. Así, las preferidas condiciones de preparación especificadas para los catalizadores sin promover son aplicables también a un catalizador promovido.

3 093 06



Los siguientes ejemplos ilustran mas detalladamente como puede incorporarse los promotores bajo condiciones adecuadas para producir un catalizador convenientemente reducible de elevada actividad inicial y dotado de un buen mantenimiento de la actividad.

5.

EJEMPLO 8.- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con potasio, de elevada actividad.-

- A 3 litros de agua desionizada se añadieron 740 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al.9H<sub>2</sub>O y 750 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni.6H<sub>2</sub>O, después de lo cual se calentó la solución hasta su ebullición (100°C) y se agitó. A esta solución se añadieron 1.040 gramos de CO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>NNH<sub>4</sub> mientras se añadía calor para mantener la solución en ebullición. La temperatura se mantuvo entre 87'77 y 100°C. Después de completarse la precipitación, se hirvió el precipitado en solución durante 2 horas más, dejándose enfriar luego y asentarse durante toda la noche a temperatura ambiente. El precipitado fué filtrado y la resultante masa del filtro se dividió en dos partes iguales en peso. A una mitad del precipitado se añadieron 6,5 gramos de HOH sólido disuelto en un poco de agua destilada y se mezcló bien. No se añadió promotor a la otra mitad de la carga. Los resultantes materiales sólidos húmedos fueron secados durante toda la noche a 176'66°C y luego se calcinaron en un horno en aire a 398'89°C durante 4 horas. Los catalizadores promovidos mostraron un análisis de un 46,5% en peso de níquel y un 2,7% en peso de potasio y tenían
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 21-309396



un área superficial total de 110 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador. El catalizador sin promover mostró un análisis del 49,4% en peso de níquel y tenía un área superficial total de 190 m<sup>2</sup> por gramo.

5. Los catalizadores se redujeron con H<sub>2</sub> durante 10 horas a 371'11°C y se sometieron luego a los ensayos standard empleando 5,6 W/Hr/W de exano normal al 95%, una temperatura de reacción de 371'11°C, una presión de 35'15 K/cm<sup>2</sup>, y 2 Kilos de vapor de agua por Kilo de hidrocarburo.

Durante las horas 60 a 68 de la alimentación, el catalizador promovido convirtió un 76,1% de la alimentación, produciendo un gas de la siguiente composición:

15. Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub>\* separado).

	CH <sub>4</sub>	64.96
	H <sub>2</sub>	13.26
	CO	0.45
20.	CO <sub>2</sub>	21.33

- El valor térmico de este gas sobre una base seca, con todo el CO<sub>2</sub> salvo un 2% separado, es de 7773'192 KCl/m<sup>3</sup>. Comparando, el catalizador sin promover durante las horas 50 a 56 de alimentación, convirtió solamente un 46'9% de aquella y produjo un gas (sobre una base seca, con todo el CO<sub>2</sub> salvo un 2% separado) con un valor térmico de 6802'656 KCl/m<sup>3</sup>.
- 25.



EJEMPLO 9 - Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con cesio.

Se preparó un catalizador promovido con cesio como sigue: Se añadieron 750 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni.6H<sub>2</sub>O y 740 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al.9H<sub>2</sub>O a 3,0 litros de agua desionizada, se agitó y se puso en ebullición la solución. Luego se añadieron 1.040 gramos de CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> mientras se mantenía la suspensión en ebullición. Después de que se hubo terminado la coprecipitación se agitó la suspensión y se hirvió durante 2 horas más.

10. Luego se filtró la suspensión pero no se lavó. Al resultante precipitado se añadieron 13,4 gramos de nitrato de cesio. El resultante material sólido húmedo se secó durante toda la noche a 176'66°C y luego se calcinó en aire durante 4 horas a 398'89°C. El catalizador analizó un 48'6% en peso de níquel y un 3,1% en peso de cesio y tenía un área superficial total de 181 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador.

En el ensayo standard el catalizador de CS convirtió un 98,8% de la alimentación durante las horas 48 a 56 de aquella, produciendo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> + separado).

	CH <sub>4</sub>	71.09
25.	H <sub>2</sub>	7.48
	CO	0.48
	CO <sub>2</sub>	20.95

309396



El valor térmico de este gas sobre una base seca con todo salvo un 2% del CO<sub>2</sub> separado es de 8209\*488 KCl/m<sup>3</sup>. Un examen de los ejemplos 1 a 7 muestra que este catalizador de CS promovido es superior a los catalizadores sin promover.

5.

EJEMPLO 10- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con bario.

Se preparó un catalizador promovido con bario disolviendo 750 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni.6H<sub>2</sub>O y 740 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al. 9H<sub>2</sub>O en 3,0 litros de agua desionizada.

10.

La coprecipitación se lleva a cabo añadiendo 1.040 gramos de CO<sub>3</sub>HNH<sub>4</sub> mientras se mantiene la temperatura de la suspensión a 0°C aproximadamente. Al final de la adición, se agitó la suspensión durante 10 minutos mas y se filtró luego. Al precipitado se añ-

15.

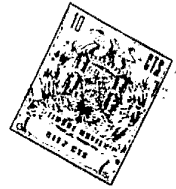
dieron 17,2 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba y se mezclaron bien. La mezcla se secó a 176\*66°C durante 10 horas por lo menos y se calcinó luego en aire durante 4 horas a

20.

398\*89°C. Este catalizador analizó un 45,6% en peso de níquel y un 3,2% en peso de bario y tenía un área superficial total de 145 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador. En el ensayo standard el catalizador convirtió un 73,1% de la alimentación durante las horas 56 a 64 y produjo un gas de la siguiente composición:

25.

Composición del gas, % molar (seco, con todo el material C<sub>2</sub> + separado).



CH <sub>4</sub>	62.20
H <sub>2</sub>	15.57
CO	0.53
CO <sub>2</sub>	21.70

5. El valor térmico de este gas sobre una base seca con todo el CO<sub>2</sub>, salvo un 2%, separado, es de 7141'008 KCl/m<sup>3</sup>. Un catalizador sin promover preparado a la misma temperatura de coprecipitación, secado y calcinación (ejemplo 1), es inferior al catalizador promovido con bario.
- 10.

EJEMPLO 11-Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con bario.

- Se preparó un catalizador promovido con bario disolviendo 750 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni.6H<sub>2</sub>O y 740 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al.9H<sub>2</sub>O en 3,0 litros de agua desionizada. La coprecipitación se efectuó añadiendo 1040 gramos de CO<sub>3</sub>HNH<sub>4</sub> mientras se mantenía la suspensión a 49°C. Al final de la adición, se agitó la suspensión durante 2 horas mas a 49°C y se filtró luego para separar aproximadamente 300 cm<sup>3</sup> de agua de la suspensión.
- 15.
20. A la pasta del precipitado se añadieron 17,2 gramos de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba disueltos en un poco de agua desionizada, y se mezcló bien. La mezcla se secó durante toda la noche a 104'44 y se calcinó luego en aire durante 4 horas a 398'89°C. El catalizador mostró un análisis de un 47,6% en peso de níquel y un 2,9% en peso de bario y tenía un área superficial total de 140 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador.
- 25.



En el ensayo standard el catalizador mostró las siguientes conversiones y composiciones gaseosas:

Hora	56 a 64	128 a 136	374 a 380	
5.	% conversión alimentación	92,4	69,0	45,9
	Composición gaseosa, % molar (en seco, con todo el material C <sub>2</sub> + separado).			
	CH <sub>4</sub>	70,3	61,65	52,42
10.	H <sub>2</sub>	8,45	16,84	25,27
	CO	0,06	0,08	0,01
	CO <sub>2</sub>	21,19	21,43	22,30
15.	Valor térmico KCl/m <sup>3</sup> (en seco, solamente un 2% de CO <sub>2</sub> separado)	7364,968	6724,28	6864,984

Estos datos muestran que los catalizadores promovidos preparados con las preferidas temperaturas de coprecipitación y secado son superiores a los catalizadores promovidos y no preparados bajo estas condiciones (véase ejemplo 10). Este catalizador de bario es también superior a cualquier catalizador sin promover preparado y exhibe un notable mantenimiento de la actividad, superior a este respecto a un catalizador promovido con potasio o cesio.

25. EJEMPLO 12- Catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con bario.

Se ensayó un catalizador promovido con bario, que contenía un 3% en peso de bario y preparado de acuerdo con esta invención, para determinar la reso-

3398



- ción de cambio gaseoso con agua y metanización de monóxido de carbono como sigue: Se redujo el catalizador con  $H_2$  durante 10 horas a  $398^{\circ}89^{\circ}C$ , pasándose luego 63 W/Hr/W de monóxido de carbono sobre el catalizador a
5. presión atmosférica junto con  $H_2$  a una relación molar entre  $H_2$  y CO de 3. A  $342^{\circ}22^{\circ}C$ , el catalizador convirtió un 86'7% del monóxido de carbono, produciendo un gas seco de la siguiente composición (sobre una base libre de  $H_2$ ): 69,1% molar de  $CH_4$ , 17,6% molar de  $CO_2$
10. y 13,3% molar de CO.

- El anterior ejemplo demuestra que el catalizador promueve la reacción de metanación exotérmica de CO con  $H_2$  para formar  $CH_4$  y favorece la reacción de cambio gaseoso con agua exotérmica de CO con  $H_2O$  para formar  $CO_2$  y  $H_2$  igualmente.
- 15.

EJEMPLO 13 - Catalizador de Ni- $Al_2O_3$  promovido con estroncio.

- Se preparó un catalizador promovido con estroncio disolviendo 750 gramos de  $(NO_3)_2Ni \cdot 6H_2O$  y 740
20. gramos de  $(NO_3)_3Al \cdot 9H_2O$  en 3 litros de agua desionizada. La coprecipitación se llevó a cabo añadiendo 1040 gramos de  $CO_3NH_4$  mientras se mantenía la temperatura de la suspensión a  $49^{\circ}C$ . Al final de la adición, se agitó la suspensión durante 2 horas más mientras se mantenía la temperatura a  $49^{\circ}C$ . La suspensión fué parcialmente filtrada y luego se añadieron 22,0 gramos de
25.  $(NO_3)_2Sr$  disueltos en un poco de agua al precipitado



húmedo y se agitó bien. La mezcla se secó durante toda la noche a 110°C y se calcinó luego durante 4 horas en aire a 398±89°C. El catalizador mostró un análisis del 43,9% en peso de níquel y el 2,8% en peso de estroncio y tenía un área superficial total de 153 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador.

5. En el ensayo standard el catalizador convirtió un 72,8% de la alimentación durante las horas 40 a 46 de la misma y produjo un gas seco de la siguiente composición:

Composición del gas, % molar (seco, todo el material C<sub>2</sub> + separado).

	CH <sub>4</sub>	61.34
	H <sub>2</sub>	16.77
15.	CO	00.23
	CO <sub>2</sub>	21.66

El valor térmico de este gas sobre una base seca con todo el CO<sub>2</sub> separado, salvo un 2%, es de 7514'976 KCl/m<sup>3</sup>. Este catalizador promovido con estroncio es superior a un catalizador sin promover coprecipitado, secado y calcinado a la misma temperatura (ejemplo 2) que solamente convirtió un 58,6% de la alimentación en las horas 32 a 40 de la misma.

25. Los catalizadores altamente activos formados por coprecipitación de cationes de níquel y aluminio combinados como hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos de amonio, seguido de secado y calcinado a tem-



peraturas adecuadas, produce un esparcido de óxido de níquel y óxido de aluminio en una estructura combinada de estos óxidos, que no puede obtenerse mediante una técnica de impregnación o mediante una precipitación que requiere la separación de iones indeseados de un precipitado por lavado intensivo, o por un método que no tenga el secado y calcinación a temperaturas adecuadas para evitar la interrupción de la estructura del catalizador.

5.

10.

En general, los perfeccionados catalizadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de elevada actividad tienen un área superficial total de 100 a 200 m<sup>2</sup> aproximadamente y un área superficial de níquel del orden de 20 a 30 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador. Estos catalizadores, en

15.

general, contienen del 40 al 60% en peso de Ni con el 60 al 40% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre una base seca respecto a esos dos componentes y pueden contener cantidades variables de promotor, dependiendo del que se elija. Cuando se emplea promotor potásico, son ade-

20.

cuadas unas cantidades muy pequeñas, por ejemplo del 0,1 al 2% en peso; sin embargo, este promotor y los otros pueden emplearse en proporciones superiores. Cuando se usa bario, se incrementa la acción promotora con la proporción de bario, por ejemplo un 6%

25.

en peso de bario es mejor que un 3% en peso.

Un catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de elevada actividad preparado como en el ejemplo 8 pero con menor



contenido en K, mostró un análisis de un 45,7% de níquel y un 1,8% en peso de potasio, con un área superficial total de 151 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador, actuó durante 1278 horas a 371'11°C y 35'15 K/cm<sup>2</sup> y 2 Kilos de H<sub>2</sub>O por Kilo de hidrocarburo, con una alimentación de un 95% de n-exano y una alimentación de nafta parafínico C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> con los siguientes análisis de carbono:

% en peso de carbono en el catalizador

10. Catalizador fresco 0,19  
Después de 1278 horas de alimentación 0,36

Puede obtenerse un gas con inferior contenido en KCl a inferiores niveles de conversión, pero esto tiende a disminuir la eficacia del proceso y a requerir una intensa recirculación de alimentación no convertida.

En pruebas comparativas, se empleó una alimentación del 95% nominal de n-exano (un análisis indicó un 96,5% de n-exano, un 2,5% de ciclopentano metílico y un 1% de metilpentano), pero se ha confirmado que las alimentaciones de naftas típicas son adecuadas para obtener también el deseado producto. Se utilizó un catalizador que mostraba un análisis del 45,7% en peso de níquel y un 1,8% en peso de potasio, con un área superficial total de 151 m<sup>2</sup> por gramo, a 35'15 K/cm<sup>2</sup> y 371'11°C (temperatura del baño de plomo fundido en el que se sumergieron el reactor y el ser-



pentín de precalentamiento) y dos Kilos de agua por Kilo de hidrocarburo. El catalizador se utilizó a una temperatura fija empleando la alimentación del 95% de n-exano durante 1278 horas. En la hora 1048

5. se introdujo un nafta parafínico C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> con la siguiente composición, hasta la hora 1146, cuando se introdujo de nuevo la alimentación del 95% de n-exano.

Compuestos en % en peso en nafta parafínico C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>

	C <sub>4</sub>	0,5
10.	C <sub>5</sub> * ciclopentano	72,6
	Parafinas C <sub>6</sub>	21,0
	Naftenos C <sub>6</sub>	3,6
	Benceno	1,0
	C <sub>7</sub> *	<u>1,3</u>
15.		100,0

La velocidad espacial durante este período se mantuvo constante a 1,1 W/Hr/W (454 gramos de hidrocarburo por hora por 454 gramos de catalizador). El examen de la cantidad del gas producido y su composición

20. indican que puede emplearse una alimentación de nafta así como una alimentación del 95% de n-exano.

<u>Hora</u>	<u>1043</u>	<u>1090</u>	<u>1162</u>
Alimentación	n-exano	nafta C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	n-exano
Producción gas SCF/Hr	3,0	2,9	3,0

25. Composición gaseosa, % molar (base seca, con todo el material C<sub>2</sub> \* separado)
- |                 |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|
| CH <sub>4</sub> | 61,8 | 59,3 | 61,9 |
|-----------------|------|------|------|

- 31 309396



H <sub>2</sub>	16,6	19,3	16,3
CO	-----	vestigio	-----
CO <sub>2</sub>	21,6	21,4	21,8

NOTA

5. 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.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 21 de octubre de 1963, nº 317.799, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
15. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Método de preparación de un catalizador de níquel-alúmina"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Método de preparación de un catalizador de níquel-alúmina, a partir de hidrocarburos mediante reacción endotérmica en fase vapor con vapor de agua a elevada temperatura, caracterizado por realizarse la reacción en presencia de un catalizador formado por coprecipitación de compuestos de níquel y aluminio en proporciones tales que contengan de 0,4 a 1,3 átomos de níquel por átomo de aluminio, secado del -
- 25.



precipitado, calcinación del resultante precipitado  
secado y ulterior reducción del precipitado calcinado  
antes de la reacción del hidrocarburo con vapor de agua  
en presencia del catalizador.

5.                    2.- Método según la reivindicación 1, en  
el que dicho catalizador contiene un metal promotor  
del grupo consistente en bario, estroncio, cesio y po-  
tasio, presente por adición al precipitado antes del  
secado y calcinación como compuestos que forman óxidos  
10.                    mediante la calcinación.

3.- Método según las reivindicaciones -  
1 ó 2, en el que dichos hidrocarburos son normal-  
mente hidrocarburos líquidos que contienen principal-  
mente parafinas C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>.

15.                    4.- Método según las reivindicaciones -  
1 a 3, en el que dicho precipitado es secado a -  
93-205°C y la calcinación y reducción se llevan a  
cabo a 315-506°C.

20.                    5.- Método según reivindicaciones -  
1 a 4, caracterizado porque la reacción entre los  
hidrocarburos y el vapor de agua, se lleva a cabo a  
temperatura de 315-506°C.

25.                    6.- Método según reivindicaciones 1 a 5, -  
caracterizado porque dicho catalizador está for-  
mado por compuestos de níquel y aluminio coprecipi-  
tados del grupo consistente en hidróxidos, carbonatos

3 093 96



y carbonatos básicos.

7.- Método de preparación de un catalizador de níquel-alúmina; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 FEB. 1965

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODRÍ