

EX-F
R-109



314301

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

=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Haute-Garonne, Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZA-
DORES MIXTOS"

=====

Inventor: Jacques Bertrand Sarlabous

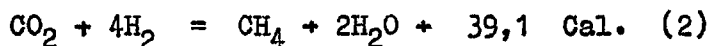
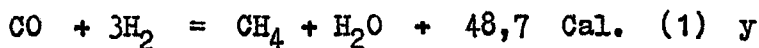
Prioridad: Solicitud de Patente en Francia
nº P.V. 4990 (Haute-Garonne) del
1. julio 1964.



314301

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las reacciones heterogéneas de metanización de los óxi-
 dos de carbono por medio del hidrógeno en presencia de cata-
 lizadores a base de hierro, níquel o cobalto proceden de un
 5. mecanismo elucidado desde hace varios años, que se esquema-
 tiza generalmente según: - - - - -



En realidad, el fenómeno es mucho más complejo, por la
 10. existencia de reacciones secundarias (cuya importancia es
 función de la riqueza del gas de partida en óxido de carbo-
 no) tales como la reacción equilibrada del gas de agua y las
 que son generadoras de negro de carbono sobre todo cuando el
 gas presenta cierto contenido de hidrocarburos olefínicos.
 15. Estos depósitos, que se presentan bajo una forma muy poco
 reactiva, son particularmente indeseables, puesto que desac-
 tivan rápidamente las masas catalíticas empleadas y obturan
 las cámaras de reacción. - - - - -

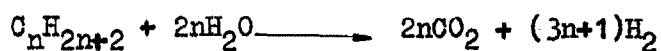
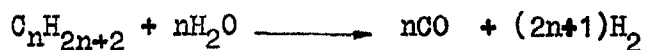
Se ha hallado, según la presente invención, que asocian-
 20. do en una misma masa activa las cualidades promotoras del co-
 balto o del níquel respecto a las reacciones de reducción,



314301

con las aceleradoras de las reacciones de oxidación que presentan la mayor parte de los metales de la mina del platino, se obtenían condiciones operatorias más favorables para las reacciones de metanización (1) y (2), a la vez que se evitaba totalmente el desarrollo de las reacciones productoras de carbono elemental. - - - - -

Se ha constatado igualmente que, contrariamente a lo que podía esperarse, estos catalizadores mixtos se mostraban altamente activos y selectivos respecto a las reacciones de reformación de los hidrocarburos superiores por medio del vapor, tanto la presión ordinaria como a las presiones elevadas, que se esquematizan según:



Así, es sorprendente constatar que, cuando tiene lugar la reformación bajo presión de las esencias del petróleo por medio del vapor, los regímenes de conversión son elevados, incluso en presencia de más de 5 % de hidrocarburos etilénicos, teniendo en cuenta la inhibición total de las reacciones generadoras de negro de carbono. - - - - -

Los catalizadores según la invención contienen hasta 2% de uno o varios metales de la mina del platino, pudiendo llegar una cantidad hasta 50% de níquel y/o de cobalto y un soporte aluminoso y/o magnesiano que contiene eventualmente sí

314301



lice combinado. Se obtienen bien por la incorporación al soporte molido de sales químicamente y/o térmicamente descomponibles de los metales activos, tales como nitratos, carbonatos, oxalatos, etc. y configuración después de la adición eventual de un ligante, o bien por impregnación del soporte previamente configurado en una solución de sales descomponibles, pudiéndose combinar los dos métodos. En el caso en que el catalizador está más particularmente destinado a ser empleado bajo presión, es recomendable aumentar la resistencia mecánica del soporte incorporando en él un ligante, tal como la cal hidráulica o un cemento aluminoso, sobre todo cuando hay presente en la composición de la masa un silicato de magnesio hidratado. - - - - -

Los ejemplos de realización que siguen se dan con el solo fin de ilustrar la invención sobreentendiéndose que esta última no está limitada a las composiciones catalíticas ni a los empleos que se describen en los mismos. - - - - -

Ejemplo 1

Se prepara un catalizador a base de alúmina que contiene 0,2 % de platino y 10 % de níquel por inmersión del soporte en una solución acuosa concentrada de nitrato de níquel, secado y calcinación, impregnación en una solución acuosa que contiene 40 g/l de cloroplatinato de amonio, secado y, finalmente, impregnaciones sucesivas en una solución acuosa de formaldehído al 10 %, y luego en una solución acuosa de

314301 - 8



hidróxido de potasio al 10 %. El producto final se seca y se carga en los tubos portacatalizador de un horno de reformación, bajo presión, de las esencias ligeras del petróleo por medio del vapor. Operando bajo 20 kg/cm² a 770°C, con

5. una relación vapor/carbono de la esencia de 3,5 y una velocidad espacial horaria de 0,9 litros de esencia por litro de catalizador se obtiene por kg de esencia ligera, 4,75 m³ de un gas que contiene:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
10.	16,2%	9,8%	67,0%	7,0%

Ejemplo 2

El gas del ejemplo precedente se trata para la metanización del óxido de carbono que contiene, después de condensación del agua formada durante la reformación. El gas alimenta una zona de reacción provista de dispositivos de evacuación de las calorías excedentes, por ser exotérmica la reacción de metanización. Esta zona está provista de un catalizador que contiene 0,1 % de platino y 25 % de níquel sobre un soporte de magnesia y de alúmina, preparado como se

15.

20. ha dicho en el ejemplo 1. - - - - -

El gas, cuya presión es de 20 kg/cm², se precalienta a 250°C y la temperatura media de la zona reaccional se mantiene a 440°C, por evacuación controlada de las calorías excedentes, siendo la velocidad espacial horaria de 3.000; se

25. obtienen así, a partir de 100 m³ de gas entrante, 36,4 m³ de



314301

gas rico en metano cuya composición es la siguiente: - - - -

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
19,8%	0,5%	9,3%	70,4%

Habiéndose descrito convenientemente la invención se ha
 5. ce constar que el objeto de la presente patente es el que se
 define en las reivindicaciones siguientes: sea consideradas
 aisladamente, sea consideradas en todas sus combinaciones
 técnicamente posibles. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te-
 rritorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento de fabricación de catalizadores mix-
 15. tos, destinados particularmente a la síntesis y/o a la con-
 versión de hidrocarburos, caracterizado porque se incorporan
 a un soporte aluminoso y/o magnesiano, que contiene eventual-
 mente sílice combinado y/o un ligante hidráulico, solos, quí-
 mica o térmicamente descomponibles en óxidos, de dos o más
 20. metales activos, elegidos del grupo que comprende los meta-
 les de la mina del platino, el níquel y el cobalto, de modo
 que dichos metales queden incorporados finalmente en canti-
 dades de hasta un 2 % para los metales de la mena del plati-
 no, y de hasta un 50 % para el níquel y/o el cobalto, y por-



314301

que para reducir dichas sales a óxidos se las somete después a tratamiento químico y/o térmico. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sales descomponibles de los metales activos se incorporan al soporte, que se ha molido previamente, configurándose la masa después de la adición eventual de un ligante hidráulico y de tratamiento químico y térmico para reducir las sales metálicas al estado de óxidos. - - - - -

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sales descomponibles de los metales activos se incorporan al soporte, ya configurado, por impregnaciones sucesivas de éste por medio de soluciones acuosas de dichas sales, efectuándose la reducción de éstas al estado de óxidos por medio de tratamiento químico o térmico después de cada impregnación. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fijación de los óxidos de los metales activos sobre el soporte se obtiene por incorporación de las sales descomponibles metálicas correspondientes al soporte, que se ha molido previamente, configurándose la masa después de la adición eventual de un ligante hidráulico y de tratamiento químico y térmico para reducir las sales metálicas al estado de óxidos y por impregnaciones sucesivas del soporte, ya configurado, por medio de soluciones acuosas de dichas sales, efectuándose la reducción de éstas al estado de óxidos

314301



por medio de tratamiento químico o térmico después de cada
impregnación. - - - - -

5.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES MIX-
TOS". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre-
sente memoria que consta de ocho hojas, foliadas y mecano-
grafiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 13 JUN 1965

P.A.

M. CURELL SUÑICI

MTS.