

EX-F.
AL 510.21
R-118

323573

Int. Cl.³ B01J 23/72



17 FEB. 1966

CONCEDIDA

323.573 B01J 23/72

PATENTE DE INVENCION

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 PREPARACION DE CATALIZA-
DORES"

=====

Inventor: Claude Paul.

Prioridad: Solicitud de Patente en Francia
nº P.V. 5.948 del 17 febrero 1965.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION POR MATERIAS	
Grupo.....	11
Clase.....	40
Epigrafe.....	



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un tipo de catalizador particularmente apropiado para la reformación, a presión ordinaria o alta, de los hidrocarburos del petróleo por medio del vapor, que contiene níquel y/o cobalto asociado, en caso conveniente, con uno o varios metales de la mina del platino, activado por cobre y basado sobre un soporte refractario que presenta un contenido limitado o nulo de óxido de metales alcalinos no combinados con los constituyentes del soporte. - - - - -

Las dificultades principales con las que choca la realización industrial de las reacciones de la reformación por medio del vapor de los homólogos superiores del metano y, en particular, de hidrocarburos del petróleo tales como las esencias ligeras o nafta, proceden de la formación más o menos abundante de negro de carbono en el seno de la masa catalítica. Estos depósitos, cuya velocidad de formación es función de numerosos factores, de los cuales los más importantes están relacionados estrechamente con la naturaleza del hidrocarburo de partida, con la relación vapor/hidrocarburo y con las presiones y temperatura de operación, así como con la actividad y la especificidad del catalizador utilizado, demuestran ser particularmente indeseables cuando se opera en marcha continua, en haces de tubos portacatalizador. Los centros activos del catalizador se aislan progresivamente y aumenta la pérdida de carga, conduciendo rápidamente a



la oclusión total de la zona de reacción. Se han propuesto varias soluciones paliativas que consisten en proceder a la combustión periódica de los depósitos carbonados, o en evitar su formación adoptando relaciones vapor/hidrocarburo elevadas y/o procediendo a una desulfuración importante de los hidrocarburos de partida. Estas soluciones son, sin embargo, poco económicas ya que suponen una interrupción de la explotación o un consumo mayor de energía. - - - - -

5.

Se han consagrado numerosos trabajos, principalmente por parte de los especialistas de la combustión, de la industria de los gases y del refinado de los productos del petróleo, al estudio de la formación del negro de carbono y de los medios de evitarla, modificando la composición y/o la estructura de los materiales de contacto. Se ha establecido así, desde hace tiempo, que la presencia de compuestos alcalinos en los ladrillos de revestimiento de los hornos de combustión, los conjuntos refractarios de los generadores de gas de agua y el soporte de los catalizadores de transformación de los hidrocarburos permitía activar el carbono naciente en una medida tal que reaccionaba inmediatamente con los demás elementos disponibles de la reacción, tales como el anhídrido carbónico y/o el vapor. - - - - -

10.

15.

20.

Respecto a esto, varias patentes, concedidas mucho antes de la segunda guerra mundial, principalmente en los Estados Unidos, describen catalizadores a base de níquel o de cobalto destinados a la reformación, a cualquier presión, de los hidrocarburos por medio del vapor, y cuyo soporte re-

25.



fractario contiene óxidos alcalinos y/o alcalinotérreos. - -

- El problema parece pues haber sido resuelto por la elección de catalizadores que presentan una gran actividad respecto a las reacciones entre los hidrocarburos y el vapor, siendo insuficiente. sin embargo, esta actividad para fomentar las reacciones de craqueo que generan carbono elemental. Sin embargo, trabajos ulteriores han demostrado que la presencia de óxidos de metales alcalinos, inhibía la actividad de los catalizadores a base de níquel respecto a reacciones indeseables de ruptura de los enlaces carbono-hidrógeno, y que retardaba simultáneamente, de manera apreciable, las reacciones de ruptura de las cadenas carbono-carbono. Estos trabajos atribuyen la causa de lo indicado a la reducción de la superficie específica de los catalizadores, verosímilmente por fusión del hidróxido alcalino formado durante la reducción del óxido por el hidrógeno. La limitación de la actividad de los catalizadores que contienen una proporción notable de un compuesto alcalino no combinado al soporte impide pues, de una manera muy eficaz, la formación de carbono, pero conduce a la disminución de la velocidad espacial de los reactivos, y por lo tanto de la producción, si se quiere alcanzar el equilibrio en las condiciones de operación en cuestión.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El solicitante ha propuesto ya evitar este inconveniente por medio del empleo de dos tipos de catalizadores de reformación diferentes en cuyo seno reacciona sucesivamente la mezcla de partida. En la primera capa, constituida a partir de un catalizador a base de níquel o de cobalto, eventual-
- 25.



5. mente asociado a un metal de la mina del platino, y de un soporte refractario que contiene uno o varios óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, el hidrocarburo reacciona con el vapor para producir un gas con elevado contenido de metano. La segunda capa contiene un catalizador de tipo clásico, utilizado habitualmente para la reformación del metano por medio del vapor. - - - - -

10. La presente invención se refiere a un tipo de catalizador particularmente activo y específico cuyo empleo en la reformación por medio del vapor, a cualesquiera presiones, de los homólogos superiores del metano permite, evitando toda formación de negro de carbono, operar a velocidades espaciales notablemente superiores. Este tipo de catalizadores se caracteriza por la adición de un compuesto de
15. cobre, lo que permite aumentar de manera sorprendente la actividad y la selectividad del níquel o del cobalto, o de su asociación con un metal de la mina del platino, respecto a reacciones de ruptura de las cadenas carbono-carbono. La experiencia muestra además que el efecto de fomento de ciertos compuestos del cobre tiene como otra consecuencia inesperada la de permitir el reducir a cantidades pequeñas e
20. incluso el suprimir totalmente el contenido de compuesto alcalino de los catalizadores, evitando al mismo tiempo la formación de carbono elemental. - - - - -

25. Las masas activas según la invención contienen, según su contenido de níquel o cobalto - que puede estar comprendido entre 3,5 y 40,0 % - de 0,1 a 10 % de cobre y menos de 5 % de metal alcalino, expresándose estas proporcio-



nes ponderables como óxidos. El soporte está constituido por uno o varios óxidos refractarios libres tales como los óxidos de los metales alcalinotérreos, y de los metales tales como Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mo, etc., o combinados bajo forma de silicatos y/o de aluminatos, con la adición, en caso conveniente, de ligantes hidráulicos tales como la cal hidráulica o un cemento aluminoso o fundido. La composición de los catalizadores puede contener igualmente uno o varios metales de la mina del platino, en proporciones ponderales comprendidas entre 0,01 y 0,1 % para cada metal. - - - - -

Los catalizadores de la invención pueden prepararse por impregnaciones sucesivas del soporte en soluciones acuosas de concentraciones convenientes de compuestos del níquel o del cobalto, del cobre y en caso necesario de los metales de la mina del platino y de los alcalinos elegidos entre los compuestos minerales simples o complejos y/o orgánicos de estos metales, con la excepción de los halogenuros, que sean por lo menos parcialmente descomponibles en óxidos por tratamiento térmico. - - - - -

Sin embargo, según un modo de realización preferido, la preparación de estos catalizadores se efectúa por mezcla homogénea de los diversos constituyentes del soporte con cantidades deseadas de óxidos, hidróxidos o sales de los diversos metales en cuestión, en presencia de un volumen de agua suficiente para conferir a la masa una consistencia pastosa. La pasta se configura a continuación por extrusión, se seca y se calcina. Cuando se desea incorporar al soporte un ligante hidráulico, este último se añade al polvo



obtenido por secado y trituración de la pasta. Después del mezclado homogéneo, el producto resultante se configura por compresión, los gránulos elementales se humedecen en agua y se deja fraguar el ligante durante el secado que precede a la calcinación. - - - - -

5,

Los catalizadores que contienen compuestos alcalinos se preparan ventajosamente por la introducción simultánea, en la masa pastosa y durante la mezcla, de metales alcalinos y de cobre bajo la forma de cupratos alcalinos o de cuprinitritos, cupricarbonatos, tartratos, hidróxido doble, etc., o también utilizando el hidróxido cúprico $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que, durante su preparación retiene cierta proporción de hidróxido alcalino. Por ser generalmente el contenido de metal alcalino de los catalizadores de la invención inferior al de cobre, conviene reajustar el de este último por adición de un compuesto de cobre, tal como el óxido, el carbonato, el nitrato, etc., con excepción de los compuestos que contienen halógenos o azufre. Se han obtenido excelentes resultados operando en presencia de sales complejas de cobre, como el hidróxido de cobre II tetramina $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$, por ejemplo. - - - - -

10.

15.

20.

Si bien los catalizadores que constituyen el objeto de la presente invención pueden basarse en cualquier soporte refractario o cerámico habitual, que contenga en caso conveniente un ligante hidráulico aluminoso, sílicoaluminoso y/o cálcico, se obtienen resultados excepcionales, por lo que se refiere a la repartición homogénea de los metales activos, la porosidad y la resistencia mecánica, con catalizadores cuyos soportes contienen magnesia pesada, magnesia cáustica, caolín

25.



y, en caso necesario, cemento fundido. - - - - -

Los ejemplos que seguirán y que se dan únicamente a título ilustrativo, se refieren a resultados comparativos obtenidos por los catalizadores según la invención respecto a catalizadores conocidos, por lo que se refiere a las reacciones implicadas por la reformación bajo presión por medio del vapor de los hidrocarburos del petróleo, tales como las esencias ligeras. Se sobreentiende que estos ejemplos forman parte de la invención, sin que esta última esté limitada ni a la composición de dichos catalizadores ni a su modo de preparación, ni a su empleo en el procedimiento particular de reformación bajo presión. - - - - -

5.

10.

Ejemplo 1

15.

20.

Se prepara un catalizador de referencia A, por mezcla homogénea de caolín y de magnesia con una solución acuosa de una sal de níquel a la que se añade carbonato de sodio. Después de secado y adición de cemento fundido a la masa pulverulenta, se la configura en anillos por grageado, se someten los anillos a una inmersión en agua y se dejan secar en el aire para permitir el fraguado del ligante, antes de la calcinación. - - - - -

El catalizador B se prepara de la misma manera, limitando la cantidad de carbonato de sodio y añadiendo hidróxido de cobre precipitado. - - - - -

25.

Estas dos masas activas presentan las composiciones ponderales siguientes: - - - - -



	<u>A</u>	<u>B</u>
NiO	24,0	24,0
CuO	0,0	2,9
Na ₂ O	3,5	0,4
CaO	11,3	11,4
MgO	19,1	19,0
Al ₂ O ₃	22,9	22,9
SiO ₂	12,0	12,1
Fe ₂ O ₃	<u>7,2</u>	<u>7,3</u>
	100,0	100,0

5.

10.

15.

Se cargan 65 litros de cada uno de estos dos catalizadores en dos tubos de acero aleado resistentes a la presión, situados en el mismo horno de calentamiento, y se admiten en cada tubo, para una presión de 20 bars y una temperatura de 775°C medida a la salida de los tubos, cantidades crecientes de una mezcla de vapor y de una esencia ligera que hierve entre 20 y 110°C, siendo 3 la relación de vapor por átomo de carbono del hidrocarburo. El gas obtenido en los dos casos, presenta la composición media siguiente, próxima a la del equilibrio: - - - - -

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
14,3 %	12,6 %	64,7 %	8,4 %

La experiencia se para cuando aparecen los primeros productos hidrocarbureados condensables en los gases producidos.

20.

En estas condiciones, la velocidad espacial máxima para el catalizador del tubo A es de 55 l/h de esencia mientras que es de 65 l/h para el catalizador del tubo B. La producción del tubo A es de 161 m³/h de gas y la del tubo B de 174 m³/h. - -

Ejemplo 2

25.

Se compara, con el catalizador A del ejemplo 1, un



5. catalizador C preparado por mezcla en fase pastosa de óxidos divididos de níquel y de cobre con los componentes del soporte, incorporación de cemento fundido a la masa secada y triturada, grageado, inmersión en agua, secado al aire y calcinación. El catalizador C tiene un título de 3,0 % de CuO , 0,0% de Na_2O y presenta el mismo contenido de otros óxidos que los catalizadores A y B. - - - - -

10. Operando en condiciones rigurosamente idénticas a las que se han descrito en el ejemplo 1, se obtienen los mismos resultados para el catalizador A, mientras que el catalizador C, para una velocidad espacial máxima de 63 l/h de esencia permite la obtención de 184 m^3/h de un gas que presenta la misma composición en el equilibrio. - - - - -

N O T A

15. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

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

20. 1.- Procedimiento de preparación de catalizadores, y más particularmente de catalizadores destinados a la reformación, a cualquier presión, por medio del vapor y sin formación de negro de carbono, de los homólogos superiores del metano, caracterizado porque los constituyentes del soporte del catalizador, con excepción del eventual ligante hidráulico, se amasan, en fase pastosa y en presencia de agua, con las cantidades deseadas de compuestos de los diver-

25.



senta un contenido de cobre, expresado como óxido CuO, comprendido entre 0,1 y 10 % en peso. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador presenta un contenido de un metal elegido del grupo que comprende el níquel y el cobalto, expresado como óxidos, comprendido entre 3,5 y 40,0 %. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador presenta un contenido de metales de la mina del platino comprendido entre 0,01 y 0, 1 % para cada metal. - - -

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte del catalizador está constituido por uno o varios óxidos refractarios tales como los óxidos de los metales alcalinotérreos y/o de metales tales como Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mo. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte del catalizador está constituido por uno o varios de los óxidos refractarios indicados, combinados bajo forma de silicatos y/o aluminatos. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la



presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 17 FEB. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

ct.