

PATENTE DE INVENCION

32 6336

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la producción de
un catalizador en forma de pastillas"

==.==.==.==.==

Solicitante: GIRDLER CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 1712 South Seventh Street, Louis
ville, Kentucky, EE.UU. de A.

==.==.==.==.==

Esta invención se relaciona con cataliza
dores que contienen níquel y con un procedimiento
de producción de los mismos, que se emplean para
la formación de hidrocarburos mas pesados con va-
5. por de agua y a veces adicionalmente con aire, pa



- ra formar gases ricos en hidrógeno y monóxido de carbono, pero que ordinariamente contienen, generadas, cantidades menores de otros gases tales como dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno, metano y similares.
5. Los naftas se definen como mezcla de hidrocarburos que tienen un promedio de C_7 en la molécula, conteniendo hidrocarburos de cadenas rectas y ramificadas, algunos aromáticos y olefinas, incluyendo hidrocarburos saturados e insaturados, ordinariamente junto con
10. varias impurezas tales como azufre, y que son líquidos a temperaturas ambientes. Los procedimientos expuestos son aplicables a hidrocarburos mas pesados, así como a los naftas.

- Este procedimiento de reformación implica, entre otras cosas, las operaciones de vaporizar el material hidrocarburo, tratarlo catalíticamente para la separación de azufre y la saturación de hidrocarburos insaturados, la adición de agua y la reformación de los hidrocarburos vaporizados en tubos llenos de catalizador, en un horno adecuado. La mezcla resultante gaseosa puede tratarse de varias maneras para su purificación.
- 15.
- 20.

- La mayor dificultad encontrada en la práctica de tal procedimiento ocurre durante la reacción de reformación, en la que los hidrocarburos pesados vaporizados tienen tendencia a craquearse con la resultante formación de carbono. Los catalizadores que contienen níquel hasta ahora empleados para la reformación con vapor de agua de hidrocarburos mas ligeros, tales como
- 25.
30. metano y propano, cuyos hidrocarburos son gaseosos a

326336

- 3 -

- 5



5. temperatura ambiente, no han sido satisfactorios en la reformación con vapor de agua de los hidrocarburos mas pesados. Esto no es cuestión de actividad catalítica, medida por el completamiento de la reacción. Mas bien, es cuestión de la duración relativamente corta del catalizador.

10. Los catalizadores comerciales que contienen níquel, cuando se usan para la reformación de nafta o hidrocarburos mas pesados, favorecen unas indeseables reacciones secundarias, incluyendo el craqueado y depósito de carbono a lo que se ha hecho ya referencia anteriormente. El carbono es precipitado en la capa de catalizador, donde eventualmente obstaculiza el libre paso de gases entre las pastillas de catalizador y alrededor de ellas.

15. Por alguna razón que no es inmediatamente evidente, las condiciones que favorecen el depósito de carbono tienden a producir una desintegración de las pastillas de catalizador, cuya desintegración se denominará en adelante "desconchado y espolvoreador" y como resultado de lo cual las pastículas finamente divididas del material refractorio que contiene al catalizador tienden a tascar la capa de catalizador por lo menos en la medida mencionada en relación con el depósito de carbono, alcanzándose pronto un punto en el que la capa de catalizador resulta inutilizable debido a la caída de presión excesivamente elevada encontrada al tratar de forzar los gases a través de la capa.

25. Además, el paso de vapor de agua sobre las pastillas de catalizador en un intento de separar el

30.



- carbono, no solo deja de separar el material pulveru-
lento formado por el desconchado y el espolvoreado,
sino que además tiende a incrementar la desintegra -
ción de las pastillas del catalizador. Se supone que
5. este efecto se debe al incremento en el volumen de los
materiales gaseosos producidos por el tratamiento con
vapor de agua del carbono empotrado en las superficies
de las pastillas de catalizador, de manera que la de -
sintegración de tales pastillas resulta muy rápida.
10. Un objeto de la presente invención es propor-
cionar un material catalítico que no solo tienda a in-
hibir el craqueado de los hidrocarburos y el resultante
depósito de carbono, sino que además reduzca grandemen-
te al mínimo la desintegración de dichas pastillas.
15. Los expertos en el arte han entendido hasta
ahora que la adición de un metal alcalino tal como po-
tasio a un catalizador reformador que contenga níquel
tiende a suprimir las reacciones secundarias indesea-
bles que conducen al depósito de carbono; pero en ge-
neral los esfuerzos de los investigadores anteriores
20. no han tenido por resultado una satisfactoria operación
y en particular no han impedido o inhibido adecuadamen-
te el desconchado y espolvoreado de las pastillas. Ade-
más, los investigadores del arte anterior han pareci-
25. do considerar los diversos metales alcalinos como equi-
valentes entre sí en la promoción del catalizador y no
han entendido las proporciones en que deben emplearse
los aditivos para la obtención de unos efectos óptimos.
30. Un objeto de la invención es proporcionar un
catalizador o sustancia que lo contenga y que además



contenga óxidos metálicos alcalinos o mezclas de ellos, que proporcionen un rendimiento elevado y en algunos casos un rendimiento sinérgico.

5. Otro objeto de la invención es la provisión de un catalizador o sustancia que lo contenga que combine la supresión de depósito carbonoso con una notable y valiosa supresión del fenómeno del desconchado y espolvoreado.

10. Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador o material que lo contenga que presente las anteriores ventajas y que proporcione una mayor actividad catalítica y tenga una satisfactoria duración en servicio como más adelante se expondrá mas detalladamente.

15. Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador o material que lo contenga, que sea de bajo costo y que pueda producirse mediante un procedimiento económico en forma adecuada para uso en los tubos de catalizador de hornos reformadores.

20. Otro objeto es proporcionar procedimientos perfeccionados para la fabricación de pastillas catalizadoras y en particular para la fabricación de pastillas que combinen una elevada actividad catalítica con la resistencia al desconchado y espolvoreado bajo condiciones de uso.

25. Estos y otros objetos de la invención, que se expondrán mas adelante o resultarán evidentes a los expertos en el arte con la lectura de esta descripción, se consiguen con los procedimientos y catalizadores o materiales que los contengan, de los cuales se ofrecerán se-
- 30.



guidamente versiones ejemplificativas.

La base catalítica

- La invención se relaciona con formas de materia les que contienen catalizador y que son de tamaño y forma adecuados para su empleo en los tubos o columnas de catalizador de hornos reformadores. Por consiguiente, el tamaño y forma específicos de las masas que contienen catalizador no constituyen una limitación de la invención, salvo indicación en contrario. Las masas pueden variar
5. entre anillos Raschig u otras formas complejas, y cuerpos sustancialmente cilíndricos formados mediante extrusión y corte. Por conveniencia, todas estas formas recibirán aquí la denominación de "pastillas". Una forma típica conveniente de utilizar en los tubos de catalizadores tiene un diámetro de 76'2 152'4 mm por ejemplo, sustancialmente cilíndrica, de 6'3 a 12'6 mm de longitud y aproximadamente 6'3 mm de diámetro. Tales pastillas catalizadoras forman una capa a través de la cual los gases pasan fácilmente mientras dichas capas no sea atascada por carbono o por materiales finos derivados de las propias pastillas por desconchado o espolvoreado.
10. 20.

- En la práctica comercial, las pastillas catalizadoras para la reformación con vapor de agua de hidrocarburos, ligeros se han producido mezclando materiales refractarios finamente divididos, tales como óxido magnésico, alúmina, sílice y combinaciones de ellos, con una sustancia aglutinante y níquel, o un compuesto que contenga níquel, tal como su óxido. Después del mezclado, los ingredientes son plastificados mediante el uso de agua, transformados en las deseadas pastillas y luego secados para dar firmeza a aquellas. Tales pastillas pueden produ-
25. 30.

326336 -5 MAY



5. cirse a partir de la mezcla plástificada de cual -
quier manera adecuada, incluyendo la extrusión y cor-
te anteriormente mencionados, o mediante el uso de
cualquiera de las conocidas prensas formadoras de pas-
tillas. El aglutinante puede ser un aglutinante de ce-
mento Portland (una mezcla calcinada de piedra cali-
za y arcilla u otras sustancias aluminosas), pero pue-
den emplearse otros aglutinantes tales como arcillas
cerámicas. Las pastillas producidas de este modo y se-
10. cadas bajo un calor relativamente escaso, son de carac-
ter poroso.

Introducción de promotores alcalinos

15. Aunque se ha sabido hasta ahora que la presen-
cia de un hidróxido alcalino disminuye la tendencia de
los naftas u otros hidrocarburos mas pesados a craquear
se y depositar carbono durante la operación de refor-
mación, no es factible en la práctica de esta invención
añadir un compuesto metálico alcalino en forma pulve-
20. rizada seca o de otro modo a la mezcla original. Esto
se debe principalmente a que el compuesto alcalino, tal
como mas adelante se expone con detalle, se usa en tan
pequeñas cantidades que un mezclado minucioso es cues-
tión considerable dificultad y desembolso, tendiendo
25. las resultantes pastillas a ser de caracter no unifor-
me.

La naturaleza porosa de las pastillas catali-
zadoras convencionales, permite sin embargo introducir
el compuesto alcalino en forma de solución acuosa, se -
guido de secado.

30. Por ejemplo, pastillas catalizadoras comer -

326336-5 MAY 1966



- cialmente preparadas que contienen del 15 al 25% en peso de níquel, calculado como óxido de níquel, y del 85 al 75% en peso de material óxido refractario, fueron divididas en dos incrementos separados. Uno de estos incrementos se trato mediante empapado en una solución de hidróxido potásico que contenía 5 gramos del hidróxido por 100 cm³ de agua. Este empapado tuvo por resultado una saturación de las pastillas de tal manera que después de su secado a 218°C contenían aproximadamente un 1% en peso de potasio medido como K₂O.

10. Cuando se emplearon los dos incrementos de catalizador en la misma operación de reformación con vapor de agua sobre nafta directamente tratada, se observó que el segundo incremento, tratado como anteriormente se expone, produjo resultados notablemente mejores que el incremento sin tratar.

15. Se descubrió luego que si las pastillas catalizadoras convencionales eran primeramente calcinadas a una temperatura de 1203°C aproximadamente, durante un periodo de dos horas aproximadamente antes de la aplicación de la solución de hidróxido potásico, se obtenían resultados mejores aún. Se supone que la calcinación tiene el efecto de convertir el enlace hidrúlico convencional del aglutinante del catalizador en un enlace de tipo cerámico que comunica una mayor solidez a las pastillas catalizadoras y por consiguiente disminuye la tendencia de tales pastillas al espolvoreado y desconchado. Se observó que las pastillas convencionales, al calcinarse como queda descrito, sufrían una ligera pero medible reducción en su actividad catalítica; sin

30.



embargo, esta reducción de actividad puede compensarse mediante el uso de adecuadas cantidades del compuesto o compuestos alcalinos al tiempo que se conservan todos los beneficios de la calcinación.

5. Introducción de promotores alcalino-térreos

En lugar o además de la adición de metales alcalinos, es a veces ventajoso introducir en las pastillas un compuesto alcalino-térreo tal como hidróxido cálcico que sea convertido en el óxido al secarse. Los

10. metales alcalino-térreos se comportan en ciertos aspectos análogamente a los metales alcalinos, pero a veces de especial ventaja en cuanto a inhibir el depósito de carbono y evitar el espolvoreado y desconchado.

15. La introducción de compuestos alcalino-térreos presenta cierta dificultad en el sentido de que hidróxidos tienen una solubilidad relativamente baja en agua.

Si las pastillas se tratan en una solución acuosa de hidróxido cálcico, una adición de solo el 0,2% ó menos de calcio, medido como el óxido, es posible. Además, 20. el compuesto cálcico depositado tiende a presentar un carácter escamoso siendo lixiviado con relativa facilidad de las superficies de las pastillas catalizadoras.

Se ha observado que esta dificultad puede vencerse mediante la disolución del hidróxido cálcico en 25. un disolvente formado por un 85% aproximadamente de glicerina y un 15% aproximadamente de agua. Las pastillas catalizadoras son empapadas en esta solución y luego secadas, habiéndose observado que de esta manera es fácilmente posible obtener una adición neta de calcio 30. (medida como el óxido) de hasta el 1% aproximadamente

326336⁵ MAY 1966



5. en peso de las pastillas catalizadoras. Como la glicerina, que es una sustancia que contiene carbono, permanece en las pastillas por lo menos en parte, resultará necesario separar todo carbono formado por la descomposición de la glicerina. Sin embargo, esto puede efectuarse calentando las pastillas a una temperatura de 650°C aproximadamente en aire.

Los hidróxidos de otros metales alcalinos-térreos pueden introducirse de igual manera.

10. Ejemplo I del procedimiento

Se trataron como sigue pastillas catalizadoras comerciales del tipo anteriormente expuesto y que contenían níquel u óxido de níquel:

15. 1) Las pastillas fueron calcinadas a 1203°C durante 2 horas en un horno.

20. 2) Cuando las pastillas calcinadas se hubieron enfriado a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua, se sumergieron en una solución que contenía 5 g de hidróxido potásico por 100 cm³ de agua durante una hora.

3) Luego se separaron las pastillas de la solución y se secaron con calor, llegando la temperatura hasta 218°C aproximadamente.

25. 4) Las pastillas fueron de nuevo enfriadas y sumergidas en una solución que contenía 5 g de hidróxido cálcico por 100 cm³ de un disolvente consistente en un 85% aproximadamente de glicerina y un 15% aproximadamente de agua. El tiempo de inmersión fué de nuevo de una hora.

- 5) Tras la retirada de las pastillas de la se-



gunda solución mencionada, se secaron con calor y se calentaron a 650°C aproximadamente, hasta que se hubo retirado todo el carbono residual.

5. La saturación en la solución de hidróxido potásico y el subsiguiente secado produjeron una adición neta de potasio, medida como K_2O , del 1% en peso aproximadamente. Asimismo, la adición de calcio, medida como óxido cálcico, resultó ser del 1% aproximadamente en peso de las pastillas.
10. Como resultará evidente mas adelante, las cantidades de potasio y calcio obtenidas en el catalizador no son necesariamente las que producen los resultados óptimos. Sin embargo, este ejemplo indica la manera en que pueden introducirse los metales alcalino y alcalino-térreos en la base catalizadora. Pueden utilizarse en lugar de los expuestos otros metales alcalino y alcalino-térreos. Las cantidades precisas de los promotores del catalizador pueden ser controladas de modo absolutamente exácto variando la concentración de las soluciones y los tiempos de inmersión.
15. No obstante, el procedimiento específico anteriormente explicado dió un material catalítico que al emplearse en la reformación con vapor de agua de nafta, resultó ser de satisfactoria actividad catalítica y poseer una disminuída tendencia a producir el craqueado de los hidrocarburos. El material catalítico tuvo una satisfactoria duración en servicio tal como mas adelante se expone y resultó tambien eficazmente regenerable mediante un tratamiento con vapor de agua sin un debido espolvoreado y desconchado.
- 20.
- 25.
- 30.



- No constituye una desviación de la invención el añadir otros compuestos metálicos que tengan actividad catalítica o promotora, tales como por ejemplo rubidio, renio y otros, para la obtención de efectos especiales, una incrementada actividad o una disminuida tendencia hacia el craqueado de los hidrocarburos. Dependiendo del material de realimentación a reformar, pueden introducirse cambios en el procedimiento de tratamiento del catalizador a fin de adaptarlo más estrechamente al material catalítico a la aplicación que de él se requiera. Por ejemplo, cuando ha de reformarse un nafta u otra sustancia hidrocarbonosa que contenga una considerable cantidad de compuestos aromáticos o cíclicos, puede resultar deseable aumentar la cantidad o número de promotores usados, o ambos.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo II del procedimiento

Se sometieron a los siguientes tratamientos pastillas catalizadoras de reformación comerciales que contenían aproximadamente un 20% de níquel, calculado como el óxido:

20.

1) Se calcinaron las pastillas a 1203°C aproximadamente, durante unas 2 horas.

2) Después de enfriar a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua, se sumergieron las pastillas en una solución que contenía aproximadamente 10 g de hidróxido potásico por 100 cm³, durante una hora aproximadamente.

25.

3) Se retiraron las pastillas de la solución y se secaron bajo calor, dejándose ascender la temperatura a 218°C aproximadamente.

30.

326336



- 4) Tras enfriar las pastillas, se sumergieron en una solución que contenía 5 g de hidróxido de cesio por 100 cm³ de agua, durante una hora aproximadamente.
- 5) Se secaron las pastillas bajo calor, dejándose ascender la temperatura a 218°C aproximadamente.
- 6) Tras enfriarse, las pastillas fueron sumergidas en una solución que contenía aproximadamente 5 g de hidróxido cálcico por 100 cm³ de un disolvente compuesto por un 85% aproximadamente de glicerina y un 15% aproximadamente de agua. El tiempo de inmersión fué de una hora aproximadamente.
- 7) Las pastillas fueron secadas bajo calor, dejándose ascender la temperatura a 650°C aproximadamente, hasta que se hubo retirado todo el carbono residual.
- Este procedimiento tuvo por resultado una neta adición a las pastillas, en peso, del 2% aproximadamente de potasio, el 1% aproximadamente de cesio y el 1% aproximadamente de calcio, calculados como los óxidos.
- En el anterior ejemplo, los compuestos sódicos u otros metálicos alcalinos pueden emplearse en lugar de hidróxido potásico o cesio, pudiéndose utilizar otros compuestos alcalino-térreos en lugar de calcio. Se ha hecho referencia al uso de varios compuestos de los metales alcalinos, alcalino-térreos y otros metales catalizadores.
- Puede emplearse una amplia variedad de tales otros compuestos, dependiendo de la solubilidad en agua u otros disolventes disponibles. Téngase en cuenta que los compuestos que tenderían a dejar en las pastillas cualesquiera sustancias, tales como azufre, que contaminarían el material catalizador, deben evitarse o adoptarse los medios para sepa

326336



rar tales sustancias, como mediante el uso de calor. Se observará al comparar los ejemplos I y II que la cantidad de aditivo que permanece en la pastilla catalizadora como resultado de una única inmersión y un único se cado puede controlarse en grado sustancial variando la concentración de la solución del compuesto metálico, si la solubilidad lo permite. El espacio de tiempo de inmersión es también un factor controlador.

5.

Usando el catalizador producido en el ejemplo II anterior, se efectuó un ensayo comparando la formulación tratada con el material catalizador básico no tratado. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

	<u>Tratado</u>	<u>Sin tratar</u>
Relación vapor de agua/carbono	3.15/1	8.0/1
15. Temperatura de las paredes de los tubos	950°C	970°C
Velocidad espacial	6800/hr.	1250/hr.
Aire usado	No.	Si.
Temperatura de precalentamiento	340°C	340°C
20. Cantidad de catalizador	0,159 m ³	0,159 m ³

En este ensayo, el catalizador sin tratar falló después de 9 días solamente de operación, a pesar de una elevada relación vapor de agua/carbono una pequeña velocidad se puso y la adición de aire. En el caso del catalizador tratado, se realizó una inspección después de 7 días de operación en el mismo aparato de ensayo y esta inspección demostró que el catalizador no habia resultado estropeado y reveló la presencia de un 0,5% sólamente finos.

25.

Cantidades óptimas de promotores del catalizador.

30.

Contrariamente a las enseñanzas del arte anterior,

326336



los óxidos alcalinos no son equivalente entre sí en cuanto a su capacidad de resistencia a la formación de carbono o a su capacidad de incremento de la actividad catalítica. Seguidamente se reproduce una tabla que constituye el ejemplo III, en la que se contrastan en cuanto a rendimiento los óxidos de potasio, litio, cesio y sodio. La tabla deriva de datos de ensayo obtenidos en el mismo aparato durante operaciones de la misma longitud en que se reformó nafta.

10.

EJEMPLO III

	Operación nº 38-II	Operación nº 40-II	Operación nº 47-II	Operación nº 49-II
Base catalítica	A	A	A	A
Aditivo calculado como R ₂ O%				
K ₂ O				0,95
Cs ₂ O			0,95	
Li ₂ O		0,95		
Na ₂ O	0,95			
Presión del sistema	97	96	96	96
Máximo de revestimiento del reformador, °C	873,01	879,12	884,11	881,34
Temperatura de capa ca- talizadora, °C	873,01		878,32	886,89
Ritmo de flujo				
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26	5,26
Ritmo de bombeo de conden- sado cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseosos % CH ₄	0,044	0,028	0,0756	0,0395
% CO ₂	15,18	15,0	15,3	15,1
% CO	12,76	12,4	12,44	11,3
% H ₂	72,02	72,77	72,18	73,56



	Operación nº 38-II	Operación nº 40-II	Operación nº 47-II	Operación nº 49-II
Condición de la capa de catalizador				
Polvo o finos	Polvo inferior a 0,1g	Polvo inferior a 0,1g	Polvo inferior a 0,1g	Polvo inferior a 0,1 g.
Carbono	Algunas pastillas 10-15% zona superior	Algunas pastillas 5-10% zona superior	Ninguno	Algunas pastillas 5% zona superior
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la trituración	Buena	Buena	Buena	Buena

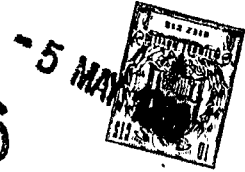
1) La referencia a las cifras situadas frente a la anotación "análisis gaseosos" en la columna izquierda demostrará que el contenido en metano residual de la corriente gaseosa producto, a igualdad de las demás condiciones, varió entre un mínimo del 0,028% y un máximo del 0,0756%. En orden de decreciente eficacia de la actividad catalítica, los aditivos ensayados pueden enumerarse así: litio, potasio, sodio y cesio.

2) La referencia a las cifras situadas frente a la anotación "carbono" demostrarán que de nuevo los óxidos alcalinos no son equivalentes en cuanto a su capacidad de resistencia al depósito carbonoso. En el orden de decreciente eficacia a este respecto, los óxidos alcalinos pueden enumerarse así: Cesio, potasio, litio, sodio.

En la tabulación indicada por ejemplos IV y reproducida seguidamente, se expone otra serie de ensayos y de resultados de los mismos:

EJEMPLO IV

	Operación nº 39-II	Operación nº 49-II	Operación nº 100-II	Operación nº 102-II
Base catalítica	A	A	A	A



EJEMPLO IV

	Operación nº 39-II	Operación nº 49-II	Operación nº 100-II	Operación nº 102-II
Aditivo calculado como R ₂ O%				
K ₂ O	2,4	0,95	0,25	0,40
Cs ₂ O				
Li ₂ O				
Na ₂ O				
Presión del sistema	97	96	99	94
Máximo de revestimiento del reformador, °C	920,1	881,34	897,19	870,24
Temperatura de la capa de calizador, °C	884,11	886,81		
Ritmo de flujo				
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /3 minuto	5,26	5,26	5,26	5,26
Ritmo de bombeo de condensado cm ³ /3 minuto	26,0	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso % CH ₄	0.044	0.0395	0.0407	0.030
% CO ₂	15.1	15.1	14.9	15.5
% CO	12.4	11.3	12.62	10,8
% H ₂	72,46	73,56	72,44	73,67
Condición de la capa catalizadora				
Polvo o finos	19,5 g de finos	Polvo inferior a 0,1g	1,25g de finos	Polvo inferior a 0,1g
Carbono	Alguno, 10-20% zona superior	Algunas pastillas, 5% zona superior	Ninguna	Ninguno
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la trituración	Buena	Buena	Buena	Buena

Aquí la finalidad era determinar el efecto de la concentración o cantidad del promotor del cataliza-

326336-5



dor sobre la actividad del mismo.

3) Los ensayos mostrados en el ejemplo IV demuestran el efecto de la concentración del aditivo sobre la actividad del catalizador. Con referencia a la subsección titulada "análisis gaseosos" y comparando el contenido en metano residual con el correspondiente porcentaje del aditivo, en este caso K_2O , es evidente que existe un porcentaje óptimo. Los catalizadores que contienen menos del 0,25% de K_2O equivalente muestran menos actividad (es decir un elevado metano residual) que los que contiene un 0,40% y un 0,95%, por ejemplo. Sin embargo, el catalizador que contiene un 2,4% de K_2O equivalente es, como puede verse, menos activo que los incluidos al nivel del 0,25 al 0,95%. Esto es indicativo de que existe un nivel óptimo y que es relativamente bajo y estrecho. Esto es contrario a las enseñanzas de gran parte del arte anterior, en el que se mencionan unos amplios y elevados niveles del 1 al 20% del aditivo.

Se ha observado que cuando se usan aditivos simples sóloamente, existe una concentración óptima comprendida dentro de los valores del 0,25 al 0,95% aproximadamente del peso del catalizador sin tratar.

En el ejemplo V se muestra otra serie de ensayos y comparaciones. La finalidad de esta serie de ensayos es mostrar ciertos efectos sinérgicos que han sido descubiertos en relación con el uso de promotores catalizadores del grupo alcalino.

EJEMPLO V

Comparación 1

	Operación nº 47-II	Operación nº 48-II	Operación nº 49-II
30. Base catalizadora	A	A	A

326336

- 19 -



EJEMPLO V

Comparación 1

	Operación nº 47-II	Operación nº 48-II	Operación nº 49-II
Aditivo calculado como R_2O %			
K_2O		0,95	0,95
Cs_2O	0,95	0,95	
Li_2O			
Na_2O			
CaO			
Presión del sistema	96	95	96
Máximo de revestimiento del reformador, °C	884,11	886,89	881,34
Temperatura capa catalizador, °C	878,32	873,01	886,89
Ritmo de flujo			
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26
Ritmo de bombeo de condensado, cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso			
% CH_4	0,0756	0,0101	0,0395
% CO_2	15,3	15,36	15,1
% CO	12,44	11,33	11,3
% H_2	72,18	73,29	73,56
Condiciones de la capa catalizadora			
Polvo o finos	Polvo inferior a 0,1g	Polvo inferior a 0,1 g	Polvo inferior a 0,1 g
Carbono	Ninguno	Algunas pastillas, 5% zona superior	Algunas pastillas, 5% zona superior



EJEMPLO V

Comparación 1

	Operación nº 47-II	Operación nº 48-II	Operación nº 49-II
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la trituración	Buena	Buena	Buena

Comparación 2

	Operación nº 40-II	Operación nº 59-II	Operación nº 43-II
Base catalizadora	A	A	A
Aditivo calculado como R ₂ O %			
K ₂ O		0,95	0,95
Cs ₂ O			
Li ₂ O	0,95	0,95	
Na ₂ O			
CaO			
Presión del sistema	96	92	153
Máximo de revestimiento del reformado, °C	878,32	909,09	892,44
Temperatura capa catalizador, °C		884,11	895,21
Ritmo de flujo			
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26
Ritmo de bombeo de condensado, cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso			
% CH ₄	0,028	0,0180	0,038
% CO ₂	15,0	15,20	15,55



EJEMPLO V

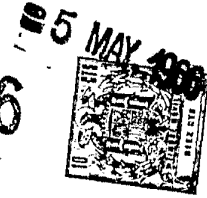
Comparación 2

	Operación nº 40-II	Operación nº 59-II	Operación nº 43-II
% CO	12,4	14,60	10,79
% H ₂	72,77	70,20	73,62
Condiciones de la capa catalizadora			
Polvo o finos	Polvo inferior a 0,1g	Polvo inferior a 0,1 g	Polvo inferior a 0,1 g
Carbono	Algunas pastillas, 5-10% zona superior	Algunas pastillas, 15-30% zona superior	Algunas pastillas, 3% zona superior
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la trituración	Buena	Buena	Buena

Comparación 3

	Operación nº 60-II	Operación nº 40-II	Operación nº 38-II
Base catalizadora	A	A	A
Aditivo calculado como R ₂ O %			
K ₂ O			
Cs ₂ O			
Li ₂ O	0,95	0,95	
Na ₂ O	0,95		0,95
CaO			
Presión del sistema	93	96	97
Máximo de revestimiento del reformado, °C	909,09	878,32	873,01
Temperatura capa catalizador, °C	870,24		873,01
Ritmo de flujo			
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26

326336



EJEMPLO V

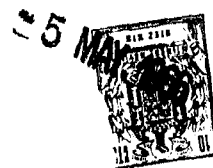
Comparación 3

	Operación nº 60-II	Operación nº 40-II	Operación nº 38-II
Ritmo de bombeo de condensado, cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso			
% CH ₄	0,0323	0,028	0,044
% CO ₂	15,60	15,0	15,18
% CO	13,10	12,4	12,76
% H ₂	71,27	72,77	72,02
Condiciones de la capa catalizadora	Polvo inferior a 0,5 g	Polvo inferior a 0,01 g	Polvo inferior a 0,01 g
Polvo o finos			
Carbono	Algunas pastillas 5% zona superior	Algunas pastillas 5-10% zona superior	Algunas pastillas, 10-15% zona superior
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la trituración	Buena	Buena	Buena

Comparación 4

	Operación nº 43-II	Operación nº 44-II	Operación nº 38-II
Base catalizadora	A	A	A
Aditivo calculado como R ₂ O %			
K ₂ O	0,95	2,4	
Cs ₂ O			
Li ₂ O			
Na ₂ O		0,95	0,95
CaO			

326336



EJEMPLO V

Comparación 4

	Operación nº 43-II	Operación nº 44-II	Operación nº 38-II
Presión del sistema	153	94	97
Máximo de revestimiento del reformado, °C	892,44	903,54	873,01
Temperatura capa catalizadora, °C	295,21	875,79	873,01
Ritmo de flujo			
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26
Ritmo de bombeo de condensado, cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso			
% CH ₄	0,038	0,119	0,044
% CO ₂	15,55	16,40	15,18
% CO	10,79	9,60	12,76
% H ₂	73,62	73,88	72,02
Condiciones de la capa catalizadora			
Polvo o finos	Polvo inferior a 0,1 gramo		Polvo inferior a 0,1 gramo
Carbono	Algunas pastillas, 3% zona superior	Alguno, 30% zona superior	Algunas pastillas, 10-15% zona superior
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la trituración	Buena	Buena	Buena

Comparación 5

	Operación nº 41-II	Operación nº 44-II	Operación nº 45-II
Base catalizadora	A	A	A

326336



EJEMPLO V

Comparación 5

	Operación nº 41-II	Operación nº 44-II	Operación nº 45-II
Aditivo calculado co mo R ₂ O %			
K ₂ O	2,4	2,4	0,95
Cs ₂ O			
Li ₂ O	0,95		0,95
Na ₂ O		0,95	0,95
CaO			0,15
Presión del sistema	97	94	96
Máximo de revestimien to del reformado, °C	911,86	903,54	892,44
Temperatura capa cata lizadora, °C	886,89	875,79	870,24
Ritmo de flujo			
Ritmo de bombeo de naf ta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26
Ritmo de bombeo de con densado, cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso			
% CH ₄	0,036	0,119	0,069
% CO ₂	15,0	16,40	15,6
% CO	12,6	9,60	10,6
% H ₂	72,33	73,88	73,73
Condiciones de la capa catalizadora			
Polvo o finos	Polvo infe rior a 0,1 gramo		Polvo infe rior a 0,5 gramo
Carbono	Algunas pas tillas, 10- 15% zona su perior	Alguno, 30% zona supe rior	Algunas pasti llas, 5-20 % zona superior

326336



EJEMPLO V

Comparación 5

	Operación nº 41-II	Operación nº 44-II	Operación nº 45-II
Daño a las pastillas	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resistencia a la <u>tr</u> turación	Buena	Buena	Aceptable

4) Con referencia a los tres ejemplos de la comparación 1, se observa que una combinación de potasio y cesio tiene por resultado una mayor actividad (menor metano residual) que uno u otro aditivo individualmente. Además, la comparación 2 muestra resultados similares para la combinación de potasio y litio.

5) Sin embargo, los tres ejemplos de la comparación 3 no muestran ningún efecto sinérgico cuando se usa una combinación de litio y sodio. El contenido en metano residual permaneció aproximadamente en el mismo valor para los tres ejemplos. No se muestra ningún sinérgismo por la comparación 4, en la que se usa la combinación de potasio y sodio. Esta combinación tiene de hecho por resultado un nivel decididamente inferior de actividad catalíticamente que cuando se usa solamente cesio o sodio.

5) Los tres ejemplos de la comparación 5 no son tan claramente definidos, pero indican que con la simple adición de mayores números de aditivos, no se consiguen los fines deseados de una mayor actividad, una superior solidez y una mayor resistencia al depósito de carbono. En cambio, una cuidadosa selección de los aditivos específicos y de sus cantidades es de un valor mucho mayor en cuanto a asegurar los objetivos deseados.

Se ha reproducido una serie final de ensayos bajo el título de ejemplo VI.



EJEMPLO VI 326336

Comparación 1

Comparación 2

	Prueba nº 102-II	Prueba nº 119-II	Prueba nº 48-II	Prueba nº 107-II	Prueba nº 108-II
Base catalizadora	A	A	A	C	C
Aditivo calculado como R ₂ O %					
K ₂ O	0,40	0,35	0,95	0,95	0,95
Cs ₂ O		0,05	0,95		0,95
Presión del siste ma	94	92	95	90	88
Máximo de revesti miento del reforma dor, °C	870,24	911,86	886,89	911,86	867,46
Temperatura capa catalizadora, °C	881,34	878,32	873,01	881,34	873,01
Ritmo de flujo					
Ritmo de bombeo de nafta, cm ³ /minuto	5,26	5,26	5,26	5,26	5,26
Ritmo bombeo conden sado, cm ³ /minuto	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Análisis gaseoso					
% CH ₄	0,030	< 50 ppm	0,0101	0,058	1,94
% CO ₂	15,5	19,6	15,36	12,7	18,31
% CO	10,8	4,87	11,33	10,1	9,05
% H ₂	73,67	75,53	73,29	77,1	70,70
Condiciones de la capa catalizadora					
Polvo o finos	Polvo in ferior a 0,1 gramo	Polvo in ferior a 0,1 gramo	Polvo in ferior a 0,1 gramo	Polvo in ferior a 0,1 gramo	Polvo in ferior a 0,1 gramo
Carbono	Ninguno	Ninguno	Algunas pas tillas, 5% zona supe rior	Ninguno	Ninguno
Daño a las pasti llas	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno

326336



EJEMPLO VI

Comparación 1

Comparación 2

Prueba nº	Prueba nº	Prueba nº	Prueba nº	Prueba nº
102-II	119-II	48-II	107-II	108-II

Resistencia a la trituración

Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
-------	-------	-------	-------	-------

6) Los ensayos del ejemplo VI demuestran el descubrimiento de que cuando se emplean combinaciones de aditivos que muestran ejemplos sinérgicos el segundo aditivo es eficaz en concentración muy baja, del orden de 0,1%. Realmente, unas cantidades mayores han resultado ser nocivas para la consecución de los objetivos deseados. En la comparación 1, se observa que la formulación que contiene un 0,35% de K_2O y un 0,05% de Cs_2O muestra una superior actividad (inferior contenido en metano residual) que la formulación que contiene un 0,40% de K_2O ó la que contiene un 0,95% de K_2O mas un 0,95% de Cs_2O . Esto se demuestra de nuevo en la comparación 2, en la que la combinación de un 0,95% de K_2O y un 0,95% de Cs_2O , que como se recordará ha resultado mostrar efectos sinérgicos cuando se usa en menores cantidades, de hecho muestra unos resultados considerablemente mas pobres que el 0,95% de K_2O anteriormente usados.

7) Resultará también evidente que a la luz de la anterior información los aditivos del efecto principal deseado, teniendo en cuenta la naturaleza del hidrocarburo reformado y las condiciones de tratamiento y los aparatos de que se disponga. La duración util de las pastillas catalizadoras tratadas de esta invención ha sido establecida en un mínimo de 3 meses, durante gran parte del catalizador periodos mucho mas prolongados, en algunos casos superiores a un año.

326336

5 MAY. 1944



- 28 -

Pueden introducirse modificaciones en la invención sin apartarse del espíritu de la misma.

5. Los términos "aditivos" y "promotor" se usan en esta descripción y en las reivindicaciones que siguen para indicar sustancias que modifican la acción del catalizador de cualquier manera útil, y no han de considerarse limitados a sustancias que incrementen la actividad catalítica como tal.

N O T A

10. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN CATALIZADOR EN FORMA DE PASTILLA", caracterizandose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la producción de un catalizador en forma de pastillas, caracterizado porque se forman unas pastillas a base esencialmente de una substancia catalítica y óxidos refractarios con un aglutinante capaz de producir enlaces hidráulicos y luego se secan quedando dichas pastillas en estado seco porosas y saturables, luego
25. se calcinan dichas pastillas a una temperatura de 1203°C durante mas de dos horas para convertir así los citados enlaces hidráulicos en parte por lo menos en enlaces cerámicos, luego se sumergen dichas pastillas en una solución acuosa de un compuesto metálico promotor del catalizador
30. capaz de disociación bajo calor en el óxido y seguidamente

326336

- 29 -



se secan dichas pastillas bajo calor con una elevación de temperatura, después del secado a 218°C.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las mencionadas pastillas se forman de una mezcla que contiene aproximadamente del 15 al 25% aproximadamente en peso de níquel calculado como óxido formándose el resto de dichas pastillas esencialmente con los mencionados óxidos refractorios con un aglutinante.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto promotor del catalizador es un compuesto alcalino y calculado como óxido es del 0,25 al 0,95% aproximadamente en peso del material catalizador.

15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se sumergen dichas pastillas en una solución de un hidróxido alcalino-térreo en un disolvente consistente en un 85% aproximadamente de glicerina y un 15% aproximadamente de agua, secar dichas pastillas y calentar las a una temperatura de 650°C aproximadamente, hasta que el carbono formado por la disociación de la citada glicerina sea retirado de tales pastillas.

20. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la concentración de la solución del compuesto alcalino es sustancialmente de 5 g a 10 g sustancialmente por cada 100 cm³ de disolvente, la concentración de la solución del compuesto alcalino-térreo es sustancialmente de 5 g por 100 cm³ de disolvente y los tiempos de inmersión de las pastillas en dichas soluciones es, en cada caso, de una hora aproximadamente.

25. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la concentración de la solución del com

326336



- 30 -

5 MAY. 1966

5. puesto alcalino es sustancialmente de 5 a 10 g por 100 cm³ de disolvente, la concentración de la solución del compuesto alcalino-térreo es sustancialmente de 5 g por 100 cm³ de disolvente y los tiempos de inmersión de las pastillas en dichas soluciones son, en cada caso, de una hora aproximadamente, y en el que el compuesto alcalino es hidróxido potásico y el compuesto alcalino-térreo es hidróxido cálcico.
10. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque las pastillas, entre el citado tratamiento en solución de compuesto alcalino y el tratamiento en la solución de compuesto alcalino-térreo, se sumergen en una solución acuosa de hidróxido de cesio durante una hora aproximadamente, secándose luego las pastillas y calentándose a una temperatura de 218°C aproximadamente.
15. 8.- "Procedimiento para la producción de un catalizador en forma de pastillas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
20. Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAY. 1966
GIRDLER CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz