

329.802

P.- 32.750

EB/ 87 - FA 2678  
"High Alkali Catalysts"



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el día 2 de Agosto de 1.966

con el número 329.802

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GAS COUNCIL, entidad británica, establecida en 4-5 Grosvenor Place, Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MEZCLA GASEOSA QUE CONTIENE METANO"

---

Este invento se refiere al tratamiento catalítico de hidrocarburos. La memoria de patente británica número 969.637 describe y reivindica un procedimiento para la producción de gases que contienen metano a partir de una mezcla de hidrocarburos predominantemente parafínicos que contienen un promedio de 4 a 15 átomos de carbono por molécula, en el que el vapor de los hidrocarburos y el vapor de agua son hechos pasar bajo la presión atmosférica o a una presión por encima de la atmosférica a través de un lecho de un catalizador de níquel-alúmina en partículas, que ha

5

10



5 sido preparado por la precipitación conjunta de compuestos de níquel y aluminio a partir de una solución acuosa, seguido por reducción del compuesto de níquel de la mezcla a níquel metálico, y que contiene una adición de un óxido, hidróxido o carbonato de un metal alcalino o de un metal alcalino térreo, y el vapor de hidrocarburo y el vapor de agua son hechos pasar dentro del lecho de catalizador a una temperatura por encima de 350°C tal que el lecho es mantenido por la reacción a una temperatura dentro del margen de 400°C a 550°C.

10 Esta Memoria enseña que la proporción del compuesto alcalino añadido es preferiblemente de 0,75 a 8,6 % calculado como metal sobre el peso combinado del níquel y de la alúmina, siendo tanto mayor la proporción de compuesto alcalino cuanto mayor sea la proporción de alúmina en el catalizador. Se encontró que el peso de hidrocarburo transformado en gas entre el comienzo de la reacción y la aparición de hidrocarburos sin descomponer, por gramo de catalizador cargado, variaba dentro del margen preferido y alcanzaba un máximo dentro de dicho margen. Se pensó por lo tanto que no se obtendría ninguna ventaja útil aumentando la cantidad de compuesto alcalino.

15 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que se pueden obtener catalizadores particularmente útiles cuando los compuestos alcalinos empleados son compuestos de metal alcalino térreo que se utilizan en proporciones superiores que las consideradas en la memoria de patente antes mencionada.

20 Correspondientemente, el presente invento proporciona, en un aspecto, un catalizador apropiado para la reforma de hidrocarburos con vapor de agua, cuyo catalizador com-



prende níquel, alúmina y un óxido, hidróxido o carbonato de un metal alcalino térreo, habiendo sido preparados el níquel y la alúmina por precipitación conjunta, siendo las proporciones las adecuadas para proporcionar al menos 8,6 % en peso del metal alcalino térreo, sobre los pesos combinados del níquel, de la alúmina y del metal alcalino térreo.

El metal alcalino térreo preferido es bario, aunque se pueden utilizar estroncio, calcio o magnesio. La proporción del óxido, hidróxido o carbonato de bario es deseablemente la adecuada para proporcionar de 10 a 30 %, preferiblemente de 10 a 25 %, y particularmente de 10 a 20 % en peso, de metal bario sobre los pesos combinados de níquel, alúmina y bario. Las proporciones preferidas de los otros metales alcalino-térreos dependen de la identidad del metal particular escogido, y para el estroncio están particularmente entre 10 y 15%. La concentración óptima para cada metal y método de preparación de catalizador se puede calcular fácilmente por experimentación.

El catalizador contiene preferiblemente de 25 a 75% en peso de níquel sobre los pesos combinados de níquel, alúmina y metal alcalino térreo.

El invento crea en otro aspecto un método para preparar el catalizador anteriormente definido, cuyo método que comprende preparar una solución acuosa que contiene níquel y aluminio, añadir a esta un reaccionante que hace precipitar conjuntamente al níquel y al aluminio en forma de hidróxidos carbonados o carbonatos básicos; lavar, secar y calcinar el precipitado, y reducir el níquel contenido en el mismo a níquel metálico para crear el catalizador, e incorporar en el catalizador, en alguna etapa de su fabricación, un óxido, hi-

18 OCT 1952

dróxido o carbonato de un metal alcalino térreo en una cantidad adecuada para proporcionar al menos 8,6 % en peso del metal alcalino térreo sobre el peso combinado del níquel, la alúmina y el metal alcalino térreo en el catalizador.

5 La solubilidad en agua de sales apropiadas de metal alcalino térreo, por ejemplo, de los nitratos, es tal que cuando se desea preparar catalizadores que contienen especialmente una proporción más alta de un metal alcalino térreo, se encuentra que el volumen de agua, necesitado para contener en  
10 solución las cantidades necesarias de las sales a precipitar, es inconvenientemente grande. Correspondientemente, se pueden preparar catalizadores apropiados precipitando conjuntamente los componentes que contienen níquel y aluminio en forma de los hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos de estos metales a partir de su solución acuosa, lavando el precipitado  
15 para separar compuestos solubles en agua, y mezclando a fondo con el precipitado lavado, antes o después de secar, una cantidad apropiada de un sólido finamente pulverizado que consiste en el óxido, hidróxido, carbonato básico (por ejemplo carbonato básico de magnesio) o carbonato del metal alcalino  
20 térreo. Después, la mezcla puede ser calcinada y granulada tal como ya se ha descrito. De forma alternativa, pero menos conveniente, el sólido añadido puede ser uno que se descomponga completamente en el óxido, hidróxido o carbonato durante la etapa de calcinación (por ejemplo sales orgánicas simples, tales como formiatos o compuestos inorgánicos tales como carbonato de magnesio y amonio).

25 Alternativamente, el metal alcalino térreo puede ser incluido en la solución acuosa con el níquel y el aluminio y puede ser precipitado conjuntamente en forma de carbo-  
30



nato, carbonato básico, o hidróxido con el níquel y el aluminio.

El invento proporciona también en otro aspecto un procedimiento para la producción de gases que contienen metano por reacción de un material de alimentación hidrocarbonado predominantemente parafínico, que tiene un punto de ebullición final no mayor de 300°C, con vapor de agua, proceso que comprende hacer pasar el material de alimentación en forma de vapor y al vapor de agua a una temperatura de 350°C a 600°C dentro de un lecho del catalizador anteriormente descrito, con lo que el hecho es mantenido a temperaturas dentro del margen de 400°C a 600°C.

El material de alimentación hidrocarbonado predominantemente parafínico es preferiblemente uno que tiene un punto de ebullición inicial a la presión atmosférica no menor de 30°C y un punto de ebullición final no mayor de 250°C, y preferiblemente no mayor de 200°C. Así, el queroseno, que tiene un margen de ebullición de aproximadamente 160°C a 285°C, puede ser reformado de acuerdo con este procedimiento, pero no es un material de alimentación preferido. Materiales de alimentación convenientes son destilados ligeros de petróleo que tienen márgenes de ebullición de aproximadamente 30°C a 170°C. Destilados característicos que tienen un punto de ebullición final de 170°C tienen un peso molecular medio de aproximadamente 105, es decir, entre 8 y 9 átomos de carbono por molécula. La relación entre el número medio de átomos de carbono por molécula y el margen de ebullición es bien conocida para todos los materiales de alimentación hidrocarbonados usuales.

La presión es preferiblemente hasta de 50 atmósferas, pero puede ser mayor, si se desea. Las presiones conve-



nientes están dentro del margen de 10 a 30 atmósferas. En toda esta memoria las presiones son absolutas, excepto cuando se indica que son manométricas.

5                   Con el fin de evitar la deposición de carbono sobre el catalizador es necesario que la proporción de vapor de agua con relación a los hidrocarburos sea mayor que la que entra en reacción. El exceso de vapor de agua requerido para este fin depende del peso molecular medio de los hidrocarburos utilizados. Sin embargo, el exceso no es grande, y  
10 se pueden utilizar 2 partes en peso de vapor de agua por 1 parte en peso de hidrocarburos con todas las mezclas de hidrocarburos que contengan un promedio de 4 a 10 átomos de carbono por molécula; se puede utilizar si se desea una mayor proporción, hasta de 5 partes en peso de vapor de agua por 1  
15 parte en peso de hidrocarburos. En el caso de hidrocarburos que contienen un promedio de 4 a 7 átomos de carbono, la proporción de vapor de agua puede ser tan baja como 1,5 partes en peso.

20                   En unión con estas proporciones de vapor de agua a hidrocarburos, que están descritas en la memoria anterior de la firma solicitante, mientras que el límite inferior de temperatura de 400°C fué especificado para hacer mínima la pérdida de actividad del catalizador, el límite superior de  
25 550°C fués especificado para evitar la deposición de carbono sobre el catalizador. Sin embargo, la experimentación ulterior ha mostrado que es posible llevar a cabo la reacción con una parte del lecho de catalizador a una temperatura máxima por encima de 550°C, por ejemplo de 558°C; se pueden establecer temperaturas por ejemplo hasta de 575°C sin deposición de carbono sobre el catalizador ni pérdida en la vida  
30



del catalizador u otro efecto adverso. Son particularmente probables de encontrar dichas temperaturas, cuando las temperaturas de precalentamiento están sustancialmente por encima de 350°C, por ejemplo en 500°C, y cuando la proporción de vapor de agua destilado es baja. La temperatura de precalentamiento es siempre al menos de 350°C para asegurar una suficiente actividad del catalizador.

Cuanto menor es la temperatura del lecho de catalizador tanto mayor es el contenido de metano en el gas producido, y cuanto mayor es la presión tanto mayor es el contenido de metano. El gas producido, después de la separación de des de el mismo de dióxido de carbono y de vapor de agua, conten drá generalmente al menos 50 % en volumen de metano, y la concentración en metano puede pasar de ¿80 % bajo una presión relativamente alta, por ejemplo de 5, atmósferas.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento:

Ejemplo 1.- Preparación del catalizador

Una solución acuosa de nitratos de aluminio, de un metal alcalino térreo y de níquel es preparada y llevada a ebullición, escogiéndose las proporciones de manera que se crean catalizadores que tienen las composiciones dadas en la tabla siguiente. Una solución acuosa de un exceso sustancial de carbonato de potasio es llevada a ebullición, y es añadida entonces a la solución de nitratos. Cuando la precipitación está completa, la mezcla es filtrada lo más rápida y completamente posible con la utilización de una bomba de succión. La torta de filtro es lavada retirándola del filtro, suspendiéndola en agua hirviendo, mientras se agita, y después separándola por filtración. Las operaciones de suspender el precipitado en agua hirviendo y de separarlo por filtración se repi-



ten hasta que el agua de lavado tenga un valor de pH entre 7 y 8. Se requieren usualmente 6 lavados.

El precipitado es secado, calcinado a 450°C durante 2 a 4 horas en aire, es pulverizado, es mezclado con 2 % de estearato de aluminio o ácido esteárico y es granulado. Los gránulos son nuevamente calcinados para descomponer el estearato y, para fines de ensayo, son triturados y clasificados en tamaños que pasan por los tamices de escala Británica números 18 a 30. Se pueden utilizar otros lubricantes de granulación apropiados, por ejemplo grafito.

#### Reforma con vapor de agua

El método de ensayo, por el cual se comparan las actividades de los catalizadores en las primeras etapas de sus vidas, consiste en introducir una columna de 385 mm de los gránulos que pasan por los tamices de escala Británica 18 a 30 dentro de un tubo de reacción de 4,375 mm. de diámetro interior, y en reducir en hidrógeno (56,6 litros en condiciones normales por hora) a una presión de 24,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos y 450°C durante 4 horas. El vapor de agua producido por la evaporación de 65 g. de agua por hora es entonces suministrado, precalentado a 450°C, manteniéndose la circulación de hidrógeno y después de una hora comienza el ensayo propiamente dicho con el suministro de vapor de destilado ligero precalentado a 450°C, a una velocidad de 39 g. por hora y con la interrupción del suministro de hidrógeno. Se continúa el suministro inicial de vapor de agua, de tal manera que las dosis de vapor de agua y de destilado están en la proporción correcta; 1,67:1 en peso. Se continúa el calentamiento del tubo de reacción, que es suficiente para mantenerlo a 450°C durante la reducción.



El destilado ligero tiene un peso específico de 0,71 y un margen de ebullición de 30 a 170°C, y contiene menos de 0,1 p.p.m. de azufre. La reacción entre el vapor de agua y el destilado continua con un precalentamiento de 450°C y a una presión de 24,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, siendo tales las velocidades de suministro de materiales brutos que el destilado es suministrado a 2.513,20 kg por m<sup>2</sup> de sección transversal de columna de catalizador por hora, hasta que aparece destilado sin descomponer en la salida. Hasta que se alcanza esta etapa, la descomposición completa del destilado conduce a la producción de una mezcla de dióxido de carbono, hidrógeno, metano y vapor de agua en el equilibrio a la presión de trabajo y a la temperatura en el extremo de salida del catalizador. El peso del destilado convertido en gas, entre el comienzo del suministro de destilado y la aparición de destilado sin descomponer en la salida, por g. de catalizador cargado es tomado con una indicación de la actividad del catalizador en la primera etapa de su vida.

La siguiente tabla da composiciones del catalizador y resultados de ensayo. Las composiciones están expresadas en porcentaje en peso de níquel, alúmina y elemento añadido, sobre la suma de los tres (cada vez se utiliza solo 1 aditivo)

18 OCT. 1938



Catalizador Nº.	Composición					Destilado convertido en gas, kg por g. de catalizador hasta la interrupción
	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	Mg	Sr	
1	60	38	2	-	-	0,47
2	60	35	5	-	-	0,29
3	60	30	10	-	-	0,86
4	60	25	15	-	-	1,37
5	60	20	20	-	-	0,84
6	33	57	10	-	-	0,37
7	60	30	-	10	-	0,49
8	60	35	-	-	5	0,51
9	60	30	-	-	10	0,83
10	60	25	-	-	15	0,41
11	60	20	-	-	20	0,32

Los ensayos que utilizan estos catalizadores son comparativos.

Los catalizadores utilizados en los experimentos arriba indicados fueron preparados por precipitación conjunta de los tres componentes. Se obtuvieron los siguientes resultados en experimentos normalizados utilizando catalizadores preparados añadiendo óxido de bario a la composición de níquel-alúmina precipitados conjuntamente antes de secar:

Catalizador Nº.	Composición del - catalizador			Destilado convertido -en gas, kg por g. de catalizador hasta la interrupción
	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	
12	60	30	10	0,45
13	60	25	15	0,29



Ejemplo 2:

El siguiente experimento muestra la utilización del catalizador durante un periodo prolongado de tiempo, a una más yor escala.

Tubo de reacción, diámetro	50 mm.
Catalizador: profundidad de columna	240 cm.
: composición	Ni, 62; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 28; Ba, 10
: presentación	gránulos equidimensionales de 3mm.
Presión	25 atmósferas absolutas
Proporción de vapor de agua/destilado	2 en peso
Velocidad de suministro de destilado	5.172,80 kg por m <sup>2</sup> de sección transversal de columna por hora.

Fase (a)

Especificación del destilado	L.D.F. 150 <sup>x</sup>
Temperatura de precalentamiento	480°C
Duración de la fase (a)	874 horas.

Fase (b)

Al final de la fase (a) se inició la fase (b) cambiando el suministro de destilado.

Especificación del destilado	L.D.F. 170 <sup>x</sup>
Temperatura de precalentamiento	525°C

Después de un tiempo total (fases (a) y (b)) de 2.500 horas continuaba el experimento. La zona de reacción se había extendido solamente sobre los primeros 135 cm. de la columna de 240 cm. La interrupción del suministro de destilado se verifica cuando la zona de reacción se extiende hasta el extre-

18 OCT



mo exterior de la columna de catalizador.

El experimento ilustra también la utilización de temperaturas de precalentamiento por encima de 450°C.

5 Esta designación se refiere al resultado de aplicar el método nº I.P. 123/64, Institute of Petroleum, "Standard Methods of Test for the Distillation of Petroleum Products" a muestras de los destilados ligeros de petróleo. El método es una destilación normalizada de rama lateral y la temperatura del vapor es medida inmediatamente antes de que éste penetre en la rama lateral para alcanzar el condensador. Cuando un destilado ligero de petróleo designado por L. D.P. t°C, es sometido a este ensayo, no menos del 95 % en volumen del destilado inicial habrá de condensarse y ser recogido en el colector cuando la temperatura en la entrada a la rama lateral haya llegado a T°C. T°C es generalmente unos pocos grados centígrados más baja que el punto de ebullición final, observado en el mismo ensayo.

10

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 4 de Agosto de 1.965, nº 33.414/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la producción de una mezcla gaseosa que contiene metano por reacción de un mate-

30



rial de alimentación hidrocarbonado predominantemente parafí-  
nico, que tiene un punto final de ebullición no mayor de 300  
°C. y preferiblemente no mayor de 200°C., con vapor de agua,  
que comprende hacer pasar el material de alimentación en  
5 forma de vapor y vapor de agua a una temperatura comprendi-  
da entre 350°C. y 600°C dentro de un lecho de un cataliza-  
dor de níquel y alúmina preparado por precipitación conjun-  
ta y que contiene una adición de un óxido, hidróxido o car-  
bonato de un metal alcalino-térreo, con lo que el lecho es  
10 mantenido a temperaturas dentro del margen de 400°C a 600°C,  
caracterizado porque la proporción del óxido, hidróxido o  
carbonato del metal alcalino-térreo es tal que proporciona  
al menos 8,6 % en peso del metal alcalino-térreo con rela-  
ción a los pesos combinados del níquel, la alúmina y el me-  
15 tal alcalino-térreo.

2.- Un procedimiento como se reivindica en el pun-  
to 1, caracterizado porque la proporción de la sal de metal  
alcalino-térreo es tal que proporciona de 10 % a 30 % en  
peso del metal alcalino-térreo con relación al peso combina-  
20 do del níquel, la alúmina y el metal alcalino-térreo.

3.- Un procedimiento como se reivindica en el pun-  
to 1, caracterizado porque la proporción de la sal de metal  
alcalino-terreo es tal que proporciona de 10 a 20 % por peso  
del metal alcalino-térreo con relación al peso combinado del  
25 níquel, la alúmina y el metal alcalino-térreo.

4.- Un procedimiento para la producción de una  
mezcla gaseosa que contiene metano.

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



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

Madrid, 18 OCT. 1966

P. A. Alberto de Elizalde  
Por Fidei