

346212

P - 36.423

JF/MFB
Serie 1391/1428
P.V. 80690 y 96921

Memoria descriptiva



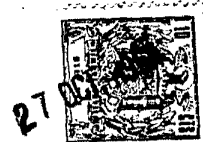
para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE, AZOTE
ET PRODUITS CHIMIQUES

~~entidad y de nacionalidad~~ sociedad anónima francesa

con domicilio en 8, Rue Cognacq-Jay, París, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES CATALI
TICAS" (Clase Internacional C 10g BOLj)



5 El presente invento concierne a nuevas composiciones catalíticas estables, utilizables especialmente en la reforma con vapor de agua de los homólogos superiores del metano, eventualmente insaturados, de punto de ebullición inferior a 350°C, tales como las esencias de petróleo ligeras.

10 La realización industrial de la reforma con vapor de agua de los hidrocarburos se encuentra o tropieza con ciertas dificultades, en particular la que proviene de la formación de negro de humo en el seno de la masa catalítica, y que la destruye.

15 Se han propuesto diferentes soluciones, en particular la que consiste en dopar o activar los catalizadores inicialmente previstos para el tratamiento del gas natural por adición de activadores, que disminuyen los riesgos de formación de negro de humo. Entre estos activadores, se conocen los metales alcalinos, introducidos bajo diversas formas, y en particular el potasio.

20 Habitualmente, en el caso en que el activador alcalino es fácilmente soluble en agua, es introducido en el catalizador por impregnación, preferiblemente antes de la reducción del óxido del metal activo. En el caso contrario, el compuesto alcalino es introducido en la masa catalítica antes del secado. Las composiciones catalíticas conocidas se obtienen generalmente por impregnación, con una sal soluble del metal activo, del material de soporte refractario, por ejemplo por suspensión y después por filtración, lavado y secado y calcinación, por ejemplo a 400 - 500°C.

30 Utilizando los catalizadores del tipo conocido,

346212



se comprueba después de algunos días de funcionamiento que el activador abandona el catalizador, arrastrado por la mezcla de reacción, y después, en el etapa siguiente, una o varias partes de los constituyentes del catalizador que contribuyen a su resistencia mecánica son eliminadas y se depositan en las tuberías, y especialmente en los haces de tubos por disgregación y formación de carbono.

5

Se ha encontrado, según el invento, una familia de catalizadores que presentan características jamás igualadas, de resistencia a las condiciones de reacción, y que permiten remediar los inconvenientes anteriores.

10

La resistencia particular de estas composiciones es debida a la naturaleza de sus constituyentes refractarios, y a la de su estado de superficie, que no favorece la formación del negro de humo.

15

Se ha comprobado que en las composiciones catalíticas de reforma, la cal, el óxido de zirconio, el óxido de magnesio o magnesia, los óxidos de hierro y de cromo - presentan una importancia muy grande.

20

Estas nuevas composiciones catalíticas estables y con porosidad limitada, están caracterizadas por que contienen, como metal activo, níquel, cuyo contenido, calculado en forma de óxido de níquel, está comprendido entre 10 y 20%, combinado en la estructura cristalográfica con un soporte refractario, constituido especialmente por óxidos tales como magnesia, alúmina, cal y óxido de zirconio, en el cual la magnesia, cuyo contenido está comprendido entre 50 y 60% en peso, representa la mayor proporción de estos óxidos, siendo el contenido de alúmina como máximo igual a 20% en peso.

25

30

346212



27 Oct.

5 Según una variante preferida del invento, estas composiciones contienen elementos estabilizadores tales - como cromo, potasio y hierro. Estos elementos pueden ser introducidos en cantidades tales que el contenido de cromo, expresado en forma de óxido crómico, está comprendido entre 0,4 y 2% en peso, mientras que el contenido de hierro, expresado en forma de óxidos de hierro, está comprendido entre 1,5 y 5%. El potasio es introducido preferentemente - bajo forma de hidróxido de potasio, cuyo contenido es al menos igual a 2, preferentemente está comprendido entre - 0,1 y 0,5% en peso y, más particularmente entre 0,2 y 0,4 %.

15 Se ha comprobado que se puede reemplazar el potasio por un metal alcalino-térreo, tal como el bario, y en este caso las nuevas composiciones están caracterizadas por que el contenido de bario, expresado en forma de - óxido de bario, es inferior a 2%, preferentemente próximo a 1%. El bario desempeña un papel particularmente importan te en la inhibición del negro de humo. Los dos elementos pueden estar presentes simultáneamente en el catalizador.

20 Determinadas de estas composiciones contienen - óxido de sodio; el contenido de este óxido es inferior a 1%, y está comprendido preferentemente entre 0,2 y 0,5%.

25 Se han observado igualmente que, en los óxidos de hierro, la preponderancia del óxido magnético Fe_3O_4 - aumenta la contracción de la composición y actúa sobre la porosidad. Una proporción del contenido de Fe_3O_4 con el - del Fe_2O_3 , próxima a 3 es particularmente conveniente, ya que permite obtener una contracción más elevada de aproxi- madamente 5%, comparada con la obtenida con las composi-



5 ciones en la que esta proporción es próxima o inferior a 1%, para una misma temperatura de tratamiento, y permite actuar de esta manera sobre la porosidad.

Se ha descubierto también el efecto favorable de un contenido de 1 a 3% de óxidos de titanio, sobre la inhibición de las deposiciones de carbono. Esta característica de las nuevas composiciones es particularmente interesante cuando se tratan hidrocarburos pesados, o cuando los grados de transferencia de calor son muy importantes, favoreciendo un craqueo brutal.

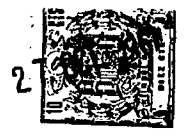
Según una variante del invento, el contenido de níquel puede ser disminuído, calculado en forma de óxido de níquel, y está comprendido entre 5 y 10%. Estas composiciones, aunque son menos activas que las composiciones más ricas en níquel, presentan interés en el tratamiento de los hidrocarburos pesados.

Estas nuevas composiciones catalíticas son preparadas según un procedimiento original, que a este título forma parte del invento, y conduce a la obtención de elementos combinados cuya estabilidad es muy grande.

Este procedimiento está caracterizado por que los diferentes elementos que constituyen la composición catalítica son combinados por solución sólida difundida en la masa, realizada preferentemente por fritado a alta temperatura, al menos igual a 1300°C. La contracción lineal es de aproximadamente 27%.

La notable estabilidad de los elementos combinados es debida al hecho de que se alcanza un estado de equilibrio entre los diversos elementos que entran en combinación, siendo eliminado el exceso bajo forma gaseosa en el

346212



momento del fritado. Este procedimiento permite realizar, entre los elementos de la composición, uniones que resisten a la destrucción por la expansión elevada de la reacción de reforma, lo que representa una notable ventaja con relación a las uniones obtenidas por los métodos de impregnación. Este procedimiento particular de preparación permite introducir importantes cantidades de magnesia, cuya influencia es favorable sobre la resistencia de las composiciones catalíticas, y una cierta proporción de alúmina, sin aumentar su porosidad, al mismo tiempo que se obtiene un soporte efectivamente o eficazmente refractario.

La superficie de las nuevas composiciones catalíticas fritadas con porosidad hecha muy limitada por el fritado, no favorece la formación de negro de humo. Esta estructura muy poco porosa de los catalizadores se opone a la deposición del negro de humo.

Con el fritado se actúa sobre la superficie específica, y se ha observado, teniendo en cuenta los elementos combinados en la estructura cristalográfica, que la superficie específica comprendida entre 0,02 y 1 m²/g aproximadamente es la más conveniente. No hay evolución o variación de la superficie específica y de la distribución de la porosidad, que permanece muy homogénea, incluso bajo difíciles condiciones de temperatura y de reacción.

Los catalizadores fritados del invento son particularmente convenientes para los procedimientos de reforma de los hidrocarburos que comprenden un cebado de la reacción a temperaturas del orden de 300 a 500°C, bajo cualesquiera presiones, en particular bajo una presión eficaz de 1 a 70 barías, con una proporción de vapor (H₂O en moles)

346212 $\frac{\quad}{c}$

27 OCT



5 comprendido entre 1 y 6, en presencia o en ausencia de aire en la zona de entrada de los gases que han de ser reformados. La cantidad de aire, destinada a disminuir el contenido de hidrocarburos residuales a la salida, está comprendida preferentemente entre 0,01 y 0,5 m³ de aire por litro de nafta.

10 Estas nuevas composiciones catalíticas fritadas pueden ser utilizadas en la zona de entrada de la reforma, seguidas eventualmente por los catalizadores descritos en la patente española núm. 317.574 del 18.9.1965.

15 Estas composiciones fritadas son tales que su utilización en un horno de reforma no está reducida o disminuida por los riesgos de formación de carbono, cuando éste se ha formado por error de conducción del procedimiento, por ejemplo por falta de vapor, puede ser reabsorbido por paso de vapor de agua caliente, al que se ha añadido si es necesario un poco de aire, sin destrucción del catalizador.

20 Se dan seguidamente ejemplos de composiciones catalíticas fritadas que ilustran el invento a título no limitativo.

Ejemplo 1.- Se preparan los catalizadores de referencia A y B, por combinación de los constituyentes por solución sólida difundida en la masa, utilizando el fritado a alta temperatura, al menos a 1300°C.

25 Estos dos catalizadores fritos presentan las composiciones ponderales siguientes:



	A	B
NiO	15	15
MgO	52,34	56
Al ₂ O ₃	15,12	20
5 ZrO ₂	1,52	1,5
CaO	7,69	2
Fe ₂ O ₃	3,38	0,7
Fe ₃ O ₄	0,95	1
CrO ₃	0,47	0,7
10 KOH	2	2

El complemento hasta 100 de estas composiciones está constituido eventualmente por óxidos de titanio y de vanadio, y algunas veces por muy pequeñas cantidades de sílice.

15 Ejemplo 2.- Bajo una presión de 30 barías, utilizando la composición A del ejemplo precedente, con una fracción ligera de petróleo, de fórmula bruta C_{6,17} H_{14,20} de punto de ebullición comprendido entre 40 y 140°C, que contiene 2 p.p.m. de azufre, se realiza la siguiente serie

20 de ensayos, consignados en la Tabla I.

346212



T A B L A I

Caudal de esencia de petróleo ligera en litros	45	50	60	60
Caudal de $N_2 + 3H_2$ de hidrogenación del azufre; m ³ en condiciones normales/hora	7	12	3	0
Caudal de H ₂ O corregido; m ³ en condiciones normales/hora	180	180	218	180
Proporción de vapor $\frac{H_2O}{C}$	3,8	3,5	3,4	2,8
Presiones de entrada en el tubo, en barías	30	29,2	29,1	29,1
Pérdida de carga en el tubo, en barías	1	1,1	1,1	1,1
Temperatura de entrada en el tubo, °C	520	520	520	525
Temperatura media de la envolvente del tubo, °C	870	880	865	860
Composición del gas saliente, % (calculado como gas seco)				
CO	9,5	10,8	9,7	11,5
CO ₂	14,5	12,5	14,6	13,4
CH ₄	7,5	7,15	7,3	8,7
C ₂ H ₆	0,6	0	0,5	0,9
H ₂	66,4	67,8	67,5	65,5
N ₂	1,5	1,75	0,4	0
Temperatura de salida del gas correspondiente, °C	780	790	780	780

346212



Ejemplo 3.- Bajo 10 barías, en una instalación industrial que comprende 40 tubos de longitud útil de 6,5 mm, que contienen 1700 litros de catalizador, se carga, - en los 3 primeros metros, el catalizador de composición A, y después, en el resto del tubo, un catalizador de la familia o género objeto de la patente española 317.574, precedentemente citada.

Los resultados obtenidos para una esencia de petróleo ligera que contiene 3 p.p.m. de azufre, son los siguientes:

	Caudal de esencia ligera, en litros	1100 litros/hora
	Caudal de $N_2 + 3H_2$	80 m ³ en condiciones normales/hora
	Caudal de aire	100 m ³ en condiciones normales/hora
	Proporción de H_2O/C	4
15	Presión de entrada	10 barías
	Pérdida de carga	1,4 barías
	Temperatura de entrada	320°C
	Temperatura media de la envolvente del tubo	850°C

Composición del gas saliente %
(calculado en seco)

20	CO	15,4
	CO ₂	8,75
	CH ₄	4,95
	C ₂ H ₆	0,90
25	C ₂ H ₄	0,20
	H ₂	65,55
	N ₂	4,25

Temperatura de salida del gas 810°C

346212



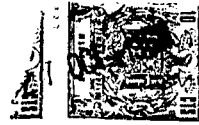
En el ejemplo 1, el catalizador ha funcionado -
durante 3000 horas sin ninguna dificultad. Al cabo de es-
te tiempo, se ha retirado el producto para analizarlo y -
se ha comprobado que no contenía carbono, que no había per-
5 dido KOH y sílice, ni ningún aditivo auxiliar, y que su -
estructura física había permanecido invariable. Varias ve-
ces, se ha interrumpido el paso de vapor de agua con el -
fin de provocar la formación de coque y, cada vez, ha si-
do posible, por paso de vapor y un poco de aire, eliminar
10 todo el carbono depositado. Esto ha sido verificado por la
observación de la pérdida de carga.

En el ejemplo 2, el catalizador ha funcionado -
durante 4000 horas sin que se haya comprobado ninguna de-
gradación en su composición química y en su estructura fi-
15 sica.

Ejemplo 4.- Se prepara el catalizador de referen-
cia C, realizando en primer lugar la mezcla del níquel,
introducido bajo forma de óxido de níquel, de los óxidos -
de hierro, en particular del óxido férrico Fe_3O_4 , y de los
20 óxidos refractarios. El óxido de cromo, bajo forma de sal
soluble, así como el óxido de potasio, bajo forma de hidró-
xido de potasio, son introducidos en solución en el agua -
destinada a empastar la mezcla del óxido del metal activo
y de los otros óxidos. Después de la configuración de la -
25 pasta a la forma de pastillas, anillos o cilindros, se so-
mete a la composición catalítica a un fritado a temperatu-
ra al menos igual a $1300^{\circ}C$. La contracción lineal es de -
24%, después de una combinación completa de todos los ele-
mentos en solución sólida.

30 Según una variante, el níquel podría ser intro-

346212



ducido bajo forma de sal soluble en solución en el agua de empastado de los óxidos refractarios.

Esta composición catalítica C presenta la composición ponderal siguiente:

5	Níquel	NiO	15
	Magnesia	MgO	50
	Alúmina	Al ₂ O ₃	20
	Oxido de zirconio	Zr O ₂	1,5
	Cal	CaO	7
10	Oxido ferroso	Fe ₂ O ₃	1
	Oxido férrico	Fe ₃ O ₄	3
	Oxido de cromo	CrO ₃	0,5
	Oxido de titanio	TiO	1,4
	Oxido de potasio	K ₂ O	0,4
15	Oxido de sodio	Na ₂ O	0,2

Bajo una presión de 30 barías, utilizando la composición catalítica anterior, para la reforma de una fracción ligera de petróleo, de fórmula bruta C_{6,17} H_{14,20} de punto de ebullición comprendido entre 40 y 140°C y que contiene 2 p.p.m. de azufre, se obtienen resultados comparables a los del ejemplo 2 precedente. Con un caudal de presencia de petróleo ligera de 45 litros, una proporción de vapor de H₂O/C de 3, 8, y temperaturas de entrada y de salida de 520 y 780°C, respectivamente, la composición del gas saliente, calculada como gas seco, es la siguiente:

20	CO	9,5
	CO ₂	14,5
	CH ₄	7,5
	C ₂ H ₆	0,6
30	H ₂	66,4
	N ₂	1,5

346212



Con un caudal de esencia de 60 l y una proporción de vapor de 3,4, esta composición de gas es de

5	CO	11,5
	CO ₂	13,4
	CH ₄	8,7
	C ₂ H ₆	0,9
	H ₂	65,5
	N ₂	0

Esta composición catalítica tiene una duración aumentada en 30% en relación a la de las composiciones A y B. La composición catalítica C ha funcionado 25.000 horas sin degradación.

Ejemplo 5.- Composición catalítica D

15	NiO	15
	MgO	51,8
	Al ₂ O ₃	19
	ZrO ₂	1,5
	CaO	7
20	Fe ₂ O ₃	1
	Fe ₃ O ₄	3
	CrO ₃	0,5
	BaO	1
	Na ₂ O	0,2

La composición catalítica D en la reforma de una fracción ligera de petróleo análoga al ejemplo precedente, con las mismas condiciones de caudal, temperatura, presión y proporción de vapor, conduce a resultados sensiblemente análogos a los obtenidos con la composición C. La composición C presenta también características excepcionales de resistencia frente a las condiciones de reacción, superior-

346212



res en aproximadamente 20% a las de las composiciones de los ejemplos precedentes.

Ejemplo 6.- Composición E.

	NiO	6
5	MgO	60
	Al ₂ O ₃	20
	ZrO ₂	1,5
	CaO	7,4
	Fe ₂ O ₃	1
10	Fe ₃ O ₄	3
	CrO ₃	0,5
	K ₂ O	0,4
	Na ₂ O	0,2

Esta composición es preparada, igual que la composición precedente, según la técnica del ejemplo 4, por fritado a temperatura elevada.

Utilizando la composición E en el tratamiento de reforma de hidrocarburos pesados, con un caudal de 45 litros, una presión de entrada en el tubo de reforma de 30 barías, con una proporción de vapor de H₂O/C de 3,8, y temperaturas de entrada y de salida de 520 y 780°C, se obtiene la composición de gas saliente:

	CO	9,5
	CO ₂	13
25	CH ₄	15
	C ₂ H ₆	0,6
	H ₂	60,4
	N ₂	1,5

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Francia, los días 20 de Octubre de 1.966, con el

346212

24.X.67



nº PV 80.690 y el día 1 de marzo de 1.967, con el número PV 96.921, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5 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:

10 1.- Procedimiento de preparación de composiciones catalíticas estables, con porosidad limitada, utilizables especialmente en la reforma con vapor de agua de los homólogos superiores del metano, eventualmente insaturados, de punto de ebullición inferior a 350°C, tales como las esencias de petróleo ligeras, incorporando, como metal activo, níquel, cuyo contenido, calculado en forma de
15 óxido de níquel, está comprendido entre 10 y 20%, combinado en la estructura cristalográfica con un soporte refractario, constituido especialmente por óxidos tales como magnesia, alúmina, cal y óxido de zirconio, en el cual la magnesia, cuyo contenido está comprendido entre 50 y 60%
20 en peso, representa la mayor proporción de estos óxidos, siendo el contenido de alúmina como máximo igual a 20% en peso, caracterizado porque los diferentes elementos que constituyen la composición entran en combinación por solución difundida en la masa.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución sólida por difusión en la



masa es obtenida por fritado a alta temperatura, que es al menos igual a 1.300°C.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fritado permite obtener una superficie específica comprendida entre 0,02 y 1 m²/g.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hallan presentes elementos estabilizadores tales como cromo, potasio y hierro.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido de hidróxido de potasio es al menos igual a 2, y está comprendido preferentemente entre 0,1 y 0,5 %.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido de hidróxido de potasio está comprendido entre 0,2 y 0,4%.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque uno de los elementos estabilizadores, eventualmente en ausencia de potasio, es bario, cuyo contenido, expresado en forma de óxido de bario, es inferior a 2 % en peso, y preferentemente es próximo a 1%.

8.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se halla presente sodio, cuyo contenido, expresado en forma de óxido de sodio, es inferior a 1%, y preferentemente está comprendido entre 0,2 y 0,5%.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido de hierro, expresado en forma de óxidos de hierro, está comprendido entre 1,5 y 5 % en peso.

30 10.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el óxido de hierro preponderante es el



óxido férrico, cuyo contenido es próximo al 3% en peso.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido de cromo, expresado en forma de óxido crómico, está comprendido entre 0,4 y 2 % en peso.

12.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se hallan presentes óxidos de titanio, cuyo contenido está comprendido entre 1 y 3 % en peso.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de níquel, calculado en forma de óxido de níquel, está comprendido entre 5 y 10%, y preferentemente es próximo a 6%.

15 14.- Un procedimiento de reforma de hidrocarburos en el que se aplican las composiciones catalíticas preparadas según la reivindicación 1, que comprenden un cebado de la reacción a temperaturas del orden de 300 a 500°C, bajo una presión eficaz de 1 a 70 barías, con una proporción de vapor comprendida entre 1 y 6, en presencia
20 o en ausencia de aire en la zona de entrada de los gases que han de ser reformados.

15.- Procedimiento de preparación de composiciones catalíticas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

346212



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

Madrid,

P. A.

[Handwritten signature]

346212