

AL 510.20

Dossiers 113 + 113 bis

EX-F



347092

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

por VEINTE años

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

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO CATALITICO
BAJO PRESION ELEVADA DE HIDROCARBUROS DEL
PETROLEO"

=====

Inventor: André Roche

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº P.V. 91620 de fecha 18 Enero 1967.



MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descrito ya un procedimiento de reforma catalítica a presión elevada de hidrocarburos del metano o petrolíferos ligeros por vapor que puede proveer según las condiciones operatorias, gases de composiciones muy diversas, sin formación indeseable de depósitos de carbono. - - - - -

5.

Este procedimiento exige el empleo de catalizadores nuevos y específicos cuya naturaleza y composición son función del producto que se desea obtener. - - - - -

10.

La presente invención tiene por objeto esencial una variante del procedimiento de reforma aplicable a los hidrocarburos petrolíferos líquidos, que presenta la ventaja de ser particularmente económico en el plan de las masas activas utilizadas. Consiste en utilizar dos tipos diferentes de catalizadores de conversión en el seno de los cuales la mezcla de hidrocarburos y de vapor reacciona sucesivamente. La primera capa está constituida por ejemplo a partir de un catalizador monometálico de contacto, de un precio de costo muy interesante, netamente inferior al del catalizador clásico del segundo lecho, visto su reducido contenido en níquel. - -

15.

20.

La segunda capa contiene un catalizador de tipo clásico, de contenido en níquel muy bajo, habitualmente utilizado para la conversión del gas natural o de los gases ricos en



metano. - - - - -

Las masas catalíticas de la invención se obtienen a partir de un soporte cerámico de alúmina que contiene eventualmente magnesia, sílice, silicatos y/o un ligante hidrúlico, óxido de níquel y/o de cobalto así como óxidos alcalinos y/o alcalinotérreos estando repartidos de manera muy homogénea en dicho soporte. - - - - -

5.

La elección de la alúmina de partida permite conferir a las masas activas finales una gran estabilidad. Se ha constatado en efecto que si se recurriera a la variedad alotrópica alfa, todo riesgo de formación de aluminato de níquel inactivo estaría prácticamente descartado, a condición sin embargo de que la superficie específica del óxido de aluminio esté comprendida entre 0,06 y 0,3 m²/g y preferentemente entre 0,09 y 0,15 m²/g. - - - - -

10.

15.

El soporte cerámico se prepara por malaxado en fase pastosa de una alúmina de este tipo de un grado de pureza mínimo de 99,5 %, que contiene eventualmente muy pequeñas cantidades de hierro, de silicio y de metales alcalinos en estado combinado, llegado el caso, en presencia de magnesia y de un ligante y/o de un plastificante, estando estos dos coadyuvantes elegidos entre los productos que contienen o no sílice tales como las mezclas de óxidos de titanio y de manganeso o los cementos fundidos y aluminosos, las arcillas, caolines, la silimanita, etc., cuya superficie específica está muy próxima a la de la alúmina de partida. La pasta homogénea es extruída, secada y calcinada a 1100-1400°C, preferen-

20.

25.



temente entre 1250 y 1300°C. Es igualmente posible fabricar el soporte cerámico por mezcla homogénea en seco de los ingredientes pulverulentos, que presentan una misma granulometría, antes de la conformación por pastillado y calcinación a las mismas temperaturas. El soporte final presenta una resistencia al aplastamiento del orden de 4 a 5 T/cm². - - - -

La incorporación del níquel y/o del cobalto, así como del metal alcalino y/o alcalinotérreo puede efectuarse ya sea por adición de los compuestos metálicos tales como los óxidos de níquel y/o de cobalto y los carbonatos o hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérreos a la alúmina durante el malaxado o la mezcla, o bien por inmersión del soporte en una solución acuosa de una sal termicamente descomponible del níquel y/o del cobalto, escurrido, secado y calcinación a 400-500°C, después la inmersión en la solución acuosa de una sal soluble, de o de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos, escurrido y secado, pudiendo ser los métodos combinados de todas las maneras posibles. - - - - -

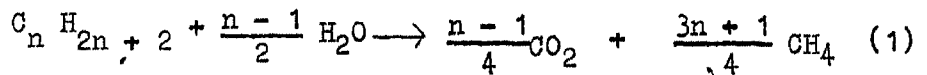
El contenido final de níquel y/o cobalto de los materiales en contacto así obtenidos, expresado en NiO y/o CoO, está comprendido entre 1,2 y 3,0%, preferentemente entre 1,8 y 2,5%, estando regulado su título en metal alcalino y/o alcalinotérreo entre 1,5 y 3,0% expresado en óxidos. - - - -

Cualquiera que sea el método de fabricación empleado, los catalizadores presentan unas propiedades muy próximas en lo que se refiere a la actividad, la selectividad y la longevidad. - - - - -



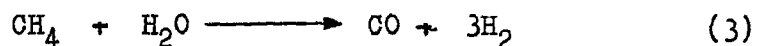
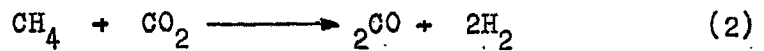
Además, un material activo de este tipo empleado en la primera capa, permite llevar la relación volumétrica, primera capa/segunda capa, a unos valores muy superiores a la unidad, del orden de 1 a 4, lo que aumenta además el interés económico. - - - - -

Conforme a la invención la mezcla de hidrocarburos y vapor moderadamente precalentado, penetra en la primera capa de catalizador donde se efectúa la reacción débilmente exotérmica de conversión según:



10. Esta reacción se efectúa cuantitativamente a unas temperaturas inferiores a 600°C. El metano formado reacciona seguidamente en el seno de la segunda capa de catalizador con el excedente de vapor y el anhídrido carbónico según los es-

15. quemas reaccionales:



La invención se aplica en la instalación corrientemente utilizada para el reformado de los hidrocarburos bajo presión, estando las dos capas de catalizador situadas en los mismos tubos portacatalizador. Pudiendo estar las dos capas igualmente cargadas en dos instalaciones separadas montadas en serie, la primera en un reactor primario que consiste en un recinto único, convenientemente calorifugado y resistente a la presión, y la segunda en un haz de tubos portacata-

20.

25.



lizador que constituyen el reactor secundario, estando el precalentado de la mezcla reaccional que penetra en el reactor primario, llegado el caso, asegurada por intercambio térmico con los gases de calentado o los gases fabricados que dejan el reactor secundario. - - - - -

5. Finalmente, en el caso en que se desee proceder al reformado de hidrocarburos petrolíferos no desulfurados y eventualmente no vaporizables en su totalidad como es el caso del fuel-oil ligero, es particularmente ventajoso adoptar esta segunda disposición, dos o más reactores primarios que alimentan alternativamente el haz de un reactor secundario por medio de un horno de desulfuración bajo presión. Se procede entonces periódicamente a la regeneración del catalizador contenido por el o los reactores primarios que no están en servicio. Esta modalidad semicontinua de empleo no debe ser confundida con la de los procedimientos cíclicos, los períodos de regeneración no intervienen más que después de una duración bastante larga de funcionamiento. - - - - -

10. Los ejemplos de realización que siguen se refieren a cuatro modos diferentes de fabricación de los catalizadores de la primera capa, según la invención, estando consagrado un último ejemplo, al empleo de estos catalizadores en el reformado a baja presión de un producto petrolífero blanco por el vapor. Desde luego, queda bien entendido que estos ejemplos están dados únicamente a tipo ilustrativo y en modo alguno limitativo. - - - - -



EJEMPLO 1

5. Se malaxan en fase pastosa 88 kg de alúmina-alfa, que presenta una superficie específica comprendida entre 0,09 y 0,15 m²/g, en presencia de 12 kg de arcilla como ligante y 2 kg de plastificante orgánico, así como la cantidad de agua necesaria para obtener la consistencia deseada. La pasta homogénea y elástica así obtenida es conformada por extrusión, después secada y calcinada a 1280°C. El soporte final presenta una resistencia mecánica al aplastamiento de 4,2 T/cm².

10. Este soporte se impregna por inmersión en una solución concentrada de nitrato de níquel a 70°C, después se escurre y seca antes de ser sometida a un tratamiento térmico a 450°C a fin de transformar el nitrato en óxido de níquel. El catalizador bruto es seguidamente impregnado por inmersión en una solución de carbonato de sodio de 250 g/l, antes de ser escurrido y secado. El catalizador final responde a la composición siguiente:

	NiO	2,20%
	Na ₂ O	2,25%
20.	Al ₂ O ₃	88,50%
	SiO ₂	6,51%
	K ₂ O	0,11%
	MgO	0,11%
	CaO	0,32%

25. Se obtiene un catalizador de composición y de actividad idénticas efectuando la aportación de la sal alcalina



en solución acuosa durante la fase inicial del empastado y de malaxado, siendo así suprimida la operación de impregnación final. - - - - -

EJEMPLO 2

5. Se introducen en un malaxador 83,3 kg de alúmina-alfa de superficie específica comprendida entre 0,08 y 0,16 m²/g, 2,25 kg de óxido negro de níquel obtenido por descomposición térmica a baja temperatura de una sal de níquel, así como 4 kg de carbonato de potasio en solución acuosa, en presencia
10. de silimanita como ligante. La pasta homogeneizada es conformada por extrusión, siendo los canutillos o anillos obtenidos secados y después tratados a 1200°C en atmósfera reductora. - - - - -

15. El catalizador presenta, antes del tratamiento térmico reductor, la composición siguiente:

	NiO	2,25%
	Al ₂ O ₃	88,55%
	K ₂ O	2,50%
	Na ₂ O	0,11%
20.	SiO ₂	6,10%
	MgO	0,30%
	CaO	0,19%

EJEMPLO 3

Continuando la fabricación del ejemplo precedente, uti-



lizando como ligante una mezcla $TiO_2 - MnO_2$ a fin de evitar la introducción de sílice en el soporte del catalizador, se obtiene un catalizador cuyo contenido en sílice es inferior a 0,2% y que responde a la composición siguiente:

5.	NiO	2,40%
	K_2O	2,53%
	Na_2O	0,13%
	CaO	0,35%
	Al_2O_3	93,30%
10.	MnO_2	0,50%
	Fe_2O_3	0,11%
	SiO_2	0,18%
	TiO_2	0,50%

EJEMPLO 4

15. Se mezclan en seco 35,5 kg de alúmina-alfa, de granulometría comprendida entre 9 y 12 micrones cuya superficie específica media es de 0,12 - 0,03 m²/g con 35,5 kg de magnesia de la misma superficie específica, 25 kg de cemento aluminoso y 4 kg de carbonato de sodio de la misma granulometría. - - - - -

20.

La mezcla pulverulenta homogénea así obtenida es compactada, granulada y después conformada en anillos por pastillado. - - - - -

Estos últimos son sumergidos en agua sodada durante 24



horas para asegurar el fraguado del cemento, escurridos, y después secados al aire y a la estufa. - - - - -

Los anillos de soporte son finalmente impregnados por inmersión en una solución de nitrato de níquel de 150 g/l, y después tratados como se ha indicado en el ejemplo 1. - -

Se obtiene el mismo resultado adicionando a la mezcla pulverulenta de partida, 2,4 kg de óxido negro de níquel NiO, siendo entonces suprimida la operación final de impregnación de secado y de descomposición térmica. - - - - -

10. El catalizador obtenido en los dos casos presenta la composición siguiente:

	NiO	2,30%
	Al ₂ O ₃	45,00%
	CaO	10,70%
15.	MgO	33,80%
	Na ₂ O	2,40%
	K ₂ O	0,60%
	SiO ₂	1,00%
	Fe ₂ O ₃	4,20%

20. EJEMPLO 5

En un tubo de reformado bajo presión de los hidrocarburos por vapor, se introducen 12 litros de un catalizador clásico de reformado que titula:



NiO	20,11%
Al ₂ O ₃	70,70%
CaO	9,10%
SiO ₂	0,09%

5. destinado a constituir la segunda capa catalítica, sobrenadados por 48 litros de la masa de contacto preparada según el ejemplo 4. Después del tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno durante 24 h. a 450 ± 15°C, se alimenta dicho tubo de reformado por su parte superior, con una mezcla bajo
10. 20,5 bars, precalentada a 500°C de 205 kg/h de vapor y 55 l/h de un destilado petrolífero ligero previamente vaporizado y desulfurado cuya densidad es de 0,667 a 15°C. - - - - -

Esta fracción petrolífera, que destila entre 45 y 105°C, presenta en su fórmula química media una relación ponderal

15. carbono/hidrógeno de 5,22. - - - - -

Para una temperatura de salida de la segunda capa de aproximadamente 760°C, se obtiene en estas condiciones 181,5 m³/h de un gas que contiene:

$$CO_2 = 16,7\% \quad CO = 9,6\% \quad H_2 = 68,6\% \quad CH_4 = 5,1\%$$

20. El análisis del gas producido a la salida de la primera capa, a la entrada de la segunda capa de catalizador, clásico, provee los resultados medios siguientes:

$$CO_2 = 21,7\% \quad CO = 2,3\% \quad H_2 = 53,3\% \quad CH_4 = 16,5\%$$

$$C_2H_6 = 3,4\% \quad C_3H_8 = 2,8\%$$



Se obtienen resultados muy próximos utilizando en la primera capa los catalizadores descritos en los otros ejemplos. - - - - -

N O T A

5. 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

1.- Procedimiento de tratamiento catalítico bajo presión elevada de hidrocarburos del petróleo, y más particularmente de reforma catalítica y bajo presión elevada de hidrocarburos del petróleo por medio del vapor, realizado en tubos portacatalizador, caracterizado porque la transformación de la mezcla de reacción convenientemente precalentada se efectúa sucesivamente en el seno de dos masas catalíticas de composiciones y de características específicas diferentes situadas en serie y mantenidas a temperaturas diferentes. - - -

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prevé un catalizador de primera capa muy selectivo y de actividad controlada constituido a partir de níquel y/o de cobalto reducido y de un soporte cerámico de alúmina que contiene un compuesto alcalino y/o alcalinotérreo y eventualmente magnesia y un ligante y/o un plastificante, en el que el contenido de níquel y/o de cobalto, expresado en

20.



óxido, está comprendido entre 1,2 y 3,0%. - - - - -

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte de alúmina está constituido a partir de una alúmina-alfa, que titula más de 99,5% de Al_2O_3 , cuya superficie específica está comprendida entre 0,06 y 0,3 m^2/g , preferentemente entre 0,09 y 0,15 m^2/g . - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto alcalino y/o alcalinotérreo se elige entre los carbonatos o los hidróxidos, estando comprendido el título final expresado en óxido de metal alcalino o alcalinotérreo entre 1,5 y 3,0%. - -

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los ligantes o plastificantes, que contienen o no sílice, se eligen entre las arcillas, caolines, silimanita, cemento fundido y aluminoso, etc. o entre los productos que contienen óxidos de titanio y de manganeso, o de magnesio, exentos de sílice. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la preparación de los catalizadores de la primera capa la alúmina de partida se malaxa en fase pastosa, eventualmente en presencia de magnesia y de productos ligantes y plastificantes, antes de darles forma por extrusión, secado y calcinación a 1.100-1400°C, preferentemente a 1.250-1.300°C. - - - - -



7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la alúmina de partida se mezcla en seco eventualmente con magnesia, los ligantes y plastificantes, y luego se granula y se le da forma por pastillado antes de la calcinación a 1.100-1.400°C, preferentemente 1.250-1300°C. - - - - -

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la incorporación del níquel y/o cobalto se efectúa o bien por adición de óxido de níquel y/o de cobalto pulverulento en mezcla aluminosa durante la elaboración, estando sometido el producto homogéneo, después de extrusión y secado o granulación y pastillado, a una calcinación a 1.100-1.400°C en medio reductor, o bien por impregnación del soporte constituido a partir de alúmina-alfa, mencionado en una solución concentrada de una sal de níquel térmicamente descomponible. - - - - -

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la incorporación del compuesto alcalino y/o alcalinotérreo se efectúa o bien bajo la forma de una solución acuosa, durante el malaxado o bajo la forma pulverulenta durante la mezcla, o bien por impregnación del producto descrito en la reivindicación 2 en una solución acuosa de un carbonato o hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo. - - - - -

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la incorporación del níquel y/o cobalto se efectúa o bien por adición de óxido de níquel y/o de cobalto pulverulento en mezcla aluminosa durante la elaboración, estando sometido el producto homogéneo, después de extrusión y secado o granulación y pastillado, a una calcinación a 1.100-1.400°C en medio reductor, o bien por impregnación del soporte constituido a partir de alúmina-alfa, mencionado en una solución concentrada de una sal de níquel térmicamente descomponible. - - - - -



ciones anteriores, caracterizado porque la segunda masa catalítica de tipo clásico, es específica de las reacciones endotérmicas de conversión del gas natural por el vapor y/o el anhídrido carbónico o hidrógeno y óxido de carbono. - - - -

5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los catalizadores de primera capa se utilizan con una relación volumétrica comprendida entre 1 y 4 respecto al catalizador clásico de la segunda capa. - - - - -

10. 12.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO CATALITICO BAJO PRESION ELEVADA DE HIDROCARBUROS DEL PETROLIO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 17 NOV. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.