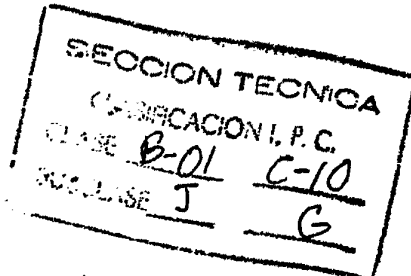


570793

PATENTE DE INVENCION

0.7. 428.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de catalizadores de óxido mixto para el cracking de hidrocarburos alifáticos inferiores.

*Solicitante:* OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AG., entidad austriaca, residente en: Postfach 296, 4021 Linz, Austria.

Como es sabido, una gran parte del hidrógeno que se necesita en la industria, se prepara por cracking con vapor de agua, de hidrocarburos parafínicos en forma de gas ó de vapor. Este cracking es posible, tanto en forma puramente térmica, como también catalítica con y sin oxígeno, siendo sufi-

5.



ciente para el cracking catalítico temperaturas de 600 - 900°C.

- Como sustancia activa para el procedimiento catalítico se utiliza frecuentemente el óxido de níquel, que se aplica sobre bases adecuadas tales como, por ejemplo, óxido de aluminio ó mezclas de óxido de aluminio y óxido de magnesio, mediante impregnación con soluciones de sal de níquel y que se forma durante la ulterior calcinación. El óxido de níquel se puede mezclar también como tal con los componentes del soporte y a continuación someter el conjunto a moldeo y endurecimiento, bajo tratamiento simultáneo con calor.
- 5.
- 10.

En una publicación (DAS 1.272.275) se describe además un procedimiento para la obtención de catalizadores de cracking del tipo del cristal mixto NiO-MgO.

- Aquí, el óxido de níquel, finamente particulado, se mezcla con óxido de magnesio, finamente particulado, se moldea bajo adición de agua u otros adyuvantes y a continuación se calienta a temperaturas superiores a 1200°C, preferentemente 1250 hasta 1350°C, de manera que todo, ó la mayor parte, del óxido de níquel esté ligado como cristal mixto de óxido de níquel-óxido de magnesio.
- 15.
- 20.

- Se ha descubierto ahora que se pueden obtener catalizadores de cristal mixto de NiO-MgO, de actividad considerablemente superior a los hasta ahora conocidos, si, en lugar de partir de los óxidos de ambos metales preparados por separado, se emplean mezclas de sus sales de fácil descomposición ó mezclas de una sal de níquel con suficiente óxido de magnesio reactivo. Una ventaja especial de éste procedimiento consiste en que las temperaturas de calcinación, con una duración de ésta aproximadamente igual, se pueden escoger considerablemente más bajas que en los procedimientos
- 25.
- 30.

23 180



hasta ahora conocidos.

Los catalizadores así preparados muestran también, además de la necesaria estabilidad a la temperatura y al oxígeno, una considerable estabilidad al azufre.

5. El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de catalizadores de óxido mixto para el cracking de hidrocarburos alifáticos inferiores con cristales mixtos de  $MgO-NiO$ , como componentes activos, mediante mezcla de compuestos de níquel y magnesio y ulterior calcinación, caracterizado porque las sales de níquel, que en caso dado contienen agua de cristalización, que al ser calentadas se transforman en óxido, ó las mezclas de tales sales con agua, con sales de magnesio, que en caso dado contienen agua de cristalización, que al calentarse se transforman en óxidos y/o en óxido de magnesio no calcinado hasta la extinción, se mezclan en una proporción molar correspondiente a una de  $NiO$  a  $MgO$  de 0,5 a 1 hasta 1,5 a 1, las mezclas se calientan a temperaturas superiores a  $250^{\circ}C$ , preferentemente a  $600 - 800^{\circ}C$ , la masa obtenida se desmenuza a continuación y después de agregar aglutinantes y, en caso dado, agua, se moldea, así como en caso dado, se seca a temperaturas más elevadas. La proporción molar preferente entre el óxido de níquel y de óxido de magnesio asciende aproximadamente a 1:1.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Compuestos especialmente adecuados, térmicamente dissociables, que se transforman en óxidos, son los nitratos, acetatos y formiatos de ambos metales. Convenientemente, para la preparación de los contactos de disociación, según la presente invención, se parte de una solución acuosa común.
30. Igualmente, también es bien adecuada como mezcla de reacción,

23



5. una suspensión de óxido de magnesio capaz de reacción, no calcinado hasta la extinción, en una solución acuosa de sal de níquel, en caso dado, bajo adición de ácido nítrico para la disolución parcial, ó en su mayor parte, del óxido de magnesio. A continuación se evaporan las soluciones, ó bien las suspensiones, y el residuo de evaporación se calcona a las temperaturas de la presente invención.

10. Un aumento de la temperatura de calcinación por encima de los 800°C no aumenta la actividad del catalizador. A continuación se desmenuza la masa de contacto en la forma usual, después de agregar aglutinante, ó bien agua, se moldea y, si es necesario, se seca a temperatura más elevada (hasta aproximadamente 120°C).

15. Los ejemplos dados a continuación explican con más detalle el procedimiento según la presente invención.

EJEMPLO 1.

20. A 5 moles de una solución en ácido nítrico de nitrato de níquel, conteniendo 7 moles de ácido nítrico concentrado, se agregan, bajo calor y agitación, 5,3 moles de óxido de magnesio en forma de una magnesita en bruto, no calcinada hasta la extinción, (84 % de MgO), la suspensión se evapora y se calienta en 2 horas a 800°C.

25. Para completar la formación de cristales mixtos se mantiene la masa durante 3 horas a 800°C. Después de enfriar, los cristales mixtos se molturan a una granulometría 0,3 mm, se mezcla con 800 g de cemento de aluminato de calcio altamente puro y se granula con agua. El granulado se humecta con agua hasta endurecer durante dos días, después se seca a 70 - 80°C y finalmente a 120°C. El contacto así preparado tiene  
30. un contenido en níquel de un 19 %, una porosidad de un 36 %

23 AGO



y un peso específico de 1,21 kg/l.

En la comprobación en un horno de laboratorio con 400 vvh de gas de cok saturado con vapor de agua a 72°C, se obtiene 0,4 % de metano residual en el gas de cracking a 860 - 865°C.

5.

Este contacto de cracking se expuso, para determinar su estabilidad dentro del margen de un ensayo acelerador del tiempo, a 1100°C a un tratamiento con aire durante 6 horas. Antes y después de éste tratamiento con el aire

10.

se ensayó, en un horno de laboratorio con 400 vvh a 72°C con gas de cok saturado con vapor de agua con una temperatura de contacto de 880°C. Este gas de cok contenía, entre otros,

un 24 % de metano, un 3 % de restos de hidrocarburos alifáticos superiores, así como 120 mg de S/m<sup>3</sup>. Antes y después

15.

del tratamiento con aire, el contenido residual en metano del gas de cracking ascendió a 0,20 %. El tratamiento con aire dentro del margen del ensayo de acortamiento, del tiempo, no tenía por lo tanto ningún efecto perjudicial sobre el contacto de cracking.

20.

EJEMPLO 2.

A 100 moles de nitrato de níquel se le agregan, bajo calentamiento, 140 moles de ácido nítrico concentrado y 106 moles de óxido de magnesio como magnesita en bruto no calcinada hasta la extinción (84 % de MgO). Después de disolver parcialmente la magnetita, se pulveriza la suspensión

25.

en un secador de pulverización a 250°C, el producto que se obtiene, en finísima distribución, se enfría, se mezcla con 55 partes de cemento de aluminato de calcio por 45 partes de cristales mixtos y se humecta con agua, después se calienta,

30.

para su secado, lentamente a 120°C. El contacto terminado

23 AGO.



tiene, a pesar de una temperatura de secado baja, un contenido en nitrógeno de nitrato de solamente 1,0 - 1,5 % con un contenido en níquel de un 18,5 %.

5. La formación del contacto en el horno de contacto en la forma usual dá una actividad excelente. Se obtiene un 0,4 % de metano residual en el gas de cracking cargando el contacto con 400 vvh de gas de cok, saturado con vapor de agua a 72°C, a 860°C.

EJEMPLO 3.

10. 5 moles de nitrato de níquel hexahidratado se mezclan con 5,5 moles de nitrato de magnesio hexahidratado, en el plazo de tres horas, se calienta a 700°C y se mantiene durante 3 horas a ésta temperatura. Los cristales mixtos formados se molturan, después de enfriar, a una granulometría
15. 0,3 mm, se mezcla con 800 g de cemento de aluminato de calcio y 1 % de estearato de magnesio, se granula con agua a un grano fino y se prensa. Para endurecer se humectan los cuerpos moldeados, como en el ejemplo 1, durante 2 días con agua, después se seca a 70 - 80°C y finalmente a 120°C. La
20. actividad del contacto corresponde a aquella del ejemplo 1. El contenido en níquel ascendió a un 19 %.

EJEMPLO 4.

25. 5 moles de nitrato de níquel hexahidratado se disuelven junto con 5,5 moles de nitrato de magnesio hexahidratado bajo calentamiento y agitación en 2,6 l de agua, la solución se evapora hasta sequedad, se calienta en tres horas a 700°C y se mantiene durante tres horas a ésta temperatura. Los cristales mixtos formados se molturan después de enfriar a una granulometría de 0,3 mm, se mezcla con 800 g de cemento de aluminato de calcio y un 1 % de estearato de magnesio,
- 30.



5. se granula con agua a un grano fino y se prensa. Para endurecer se humectan los cuerpos moldeados, como en el ejemplo 1, durante dos días con agua, después se seca a 70 - 80°C y finalmente a 120°C. La actividad del contacto corresponde a aquella del ejemplo 1. El contenido en níquel ascendió a un 19 %.

EJEMPLO 5.

10. En una fusión de 5 moles de nitrato de níquel, con teniendo agua de cristalización, se introducen y agitan 5 moles de óxido de magnesio como magnesita en bruto calcinada sin llegar a la extinción, a continuación se amasa bien. La masa se calienta entonces en 3 horas a 800°C y se mantiene durante 3 horas a ésta temperatura. Después de enfriar se molturan los cristales mixtos formados a una granulometría de 0,3 mm, se mezcla con 800 g de cemento de aluminato de calcio y se granula bajo adición de agua. Para endurecer se humectan los gránulos, como en el ejemplo 1, durante 2 días con agua, después se seca a 70 - 80°C y finalmente a 120°C. La actividad del contacto corresponde a aquella del ejemplo 1. El contenido en níquel del contacto se encuentra en un 19 %.

15. El siguiente ejemplo 6 explica la superioridad de los contactos de cracking según la presente invención en comparación con los descritos en DAS 1.272.275.

20. EJEMPLO 6.

25. Se empleó un contacto según el ejemplo 3 de DAS 1.272.275. Este se preparó a partir de óxido de magnesio cáustico al 92 % y óxido de níquel, mediante amasamiento bajo adición de agua, secado y calcinado durante 5 horas a 1320°C. Como óxido de níquel se empleó uno adquirido con un

30.



contenido en níquel de un 76,5 % y obtenido por evaporación de una solución de nitrato de níquel y ulterior calcinación con un contenido en níquel de un 73,5 % (contenido en níquel teórico en el NiO: 79,5 %).

5. El cracking de 400 vvh de gas de cok (24 % de  $\text{CH}_4$ , 2,5 % de hidrocarburos superiores,  $100 \text{ mg/m}^3 \text{ S}$ ), saturado con vapor de agua a  $72^\circ\text{C}$ , dió para el contacto preparado con el óxido de níquel adquirido un contenido residual en metano en el gas de cracking de un 0,4 % a  $936^\circ\text{C}$ , para el contacto preparado empleando la solución de nitrato de níquel un contenido residual en metano de un 1,7 % a  $940^\circ\text{C}$ .
- 10.

Empleando, sin embargo, un contacto según la presente invención se alcanza un contenido residual en metano en el gas de cracking de un 0,4 %, bajo las mismas condiciones de ensayo, ya a los  $865^\circ\text{C}$ .

15.

#### N O T A

- 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; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Austria, con fecha de 23 de agosto de 1968, nº A 8224/68, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los
20. Convenios Internacionales en vigor, 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 obtención de catalizadores de óxido mixto para el cracking de hidrocarburos alifáticos inferiores; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.
- 30.



- 1.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de óxido mixto para el cracking de hidrocarburos alifáticos inferiores, con cristales mixtos de MgO-NiO, como componentes activos, mediante mezcla de compuestos de níquel y magnesio y ulterior calcinación, caracterizado porque las sales de níquel, que en caso dado contienen agua de cristalización, que al ser calentadas se transforman en óxido, o las mezclas de tales sales con agua, con sales de magnesio, que en caso dado contienen agua de cristalización, que al calentarse se transforman en óxidos y/o en óxido de magnesio no calcinado hasta la extinción, se mezclan en una proporción molar correspondiente a una de NiO a MgO de 0,5 a 1 hasta 1,5 a 1, las mezclas se calientan a temperaturas superiores a 250°C, preferentemente a 600 - 800°C la masa obtenida se desmenuza a continuación y después de agregar aglutinantes y, en caso dado, agua, se moldea, así como, en caso dado, se seca a temperaturas elevadas.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre óxido de níquel y óxido de magnesio asciende a 1:1.
- 20.

- 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como sales de níquel y magnesio se emplean las sales de fácil descomposición, ó bien solubles en agua, preferentemente los nitratos, acetatos y formiatos.
- 25.

- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque una solución acuosa común de sales de níquel y de magnesio se evapora y el residuo de evaporación se somete al tratamiento térmico.

- 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque una suspensión de óxido de magnesio,
- 30.

23 AGO.



no calcinado hasta la extinción, en la solución acuosa de una sal de níquel, se evapora y el residuo sólido se somete al tratamiento térmico.

5. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque el óxido de magnesio se disuelve, total ó parcialmente, mediante adición de ácido nítrico a la mezcla terminada.

10. 7.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de óxido mixto para el cracking de hidrocarburos alifáticos inferiores; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 AGO. 1968

OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AG.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
Firmado A. GARCIA BRAVO