

410971

410971



14 JUN. 1975

P.- 53.265
New Kettle Catalyst I

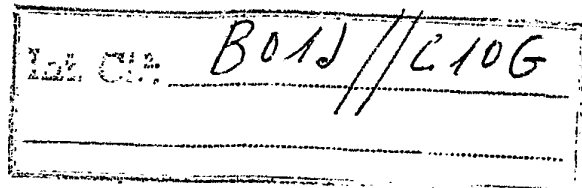
F.c. 21-9-75

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

A. nombre de BRITISH GAS CORPORATION (antes THE GAS COUNCIL)

entidad británica



establecida en 59 Bryanston Street, Marble Arch, Londres,
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
CATALITICA A BASE DE UN METAL DEL GRUPO DEL PLATINO"

(Clase Internacional B01j, C10g)

410971

13



La presente invención se refiere a un catalizador adecuado para su uso en reacciones en fase gaseosa , y en un aspecto particular a un catalizador para la síntesis de metano, y para el reformado por vapor y el reformado hidrogenante de hidrocarburos.

En la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 820257, de los mismos autores, se describe y reivindica un procedimiento para la gasificación a baja temperatura de hidrocarburos ligeros (por ejemplo, destilado de petróleo ligero o nafta). El procedimiento comprende hacer pasar una mezcla de hidrocarburos predominantemente parafínicos y agua, en forma de vapor, a una temperatura superior a 350°C, a través de un lecho de catalizador de níquel, bajo presión atmosférica o superior a la atmosférica, de tal modo que el lecho es mantenido por la reacción a una temperatura dentro del intervalo de 400°C a 550°C.

En la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 1000309, de los mismos autores, se describe y reivindica una modificación del procedimiento de la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 820257. El procedimiento comprende hacer reaccionar vapor de agua con el vapor de hidrocarburos parafínicos que tienen un promedio de 4 a 15 átomos de carbono por molécula, en un lecho de catalizador de níquel, haciéndose pasar el vapor de hidrocarburo y el vapor de agua al lecho de catalizador a una temperatura de desde 350°C a 600°C,

410971



en condiciones tales que el lecho de catalizador es mantenido a una temperatura de desde 400°C a 550°C, pero cuando los hidrocarburos parafínicos tienen un promedio de desde 4 a 10 átomos de carbono por molécula, el vapor de hidrocarburo y el vapor de agua son introducidos en el lecho de catalizador a una temperatura de más de 500°C.

Una segunda modificación del procedimiento de la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 820257 se describe y reivindica en la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 1033765, de los mismos autores. El procedimiento comprende hacer pasar una mezcla del vapor de hidrocarburos parafínicos que tienen de 4 a 15 átomos de carbono por molécula, y vapor de agua, a una temperatura de al menos 350°C, a un lecho de catalizador de níquel, con lo que la temperatura máxima en el lecho de catalizador es mantenida a desde 550°C a 600°C, y no tiene lugar sustancialmente ninguna deposición de carbono sobre el catalizador.

Además, en la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 1029711, de los mismos autores, se describe y reivindica un procedimiento para la producción de un gas que consta principalmente de metano, a partir de hidrocarburos predominantemente parafínicos, o sus mezclas, que contienen un promedio de desde 2 a 5 átomos de carbono por molécula. El procedimiento comprende hacer pasar una mezcla de los hidrocarburos y vapor de agua a través de un lecho de

410971



catalizador bajo presión atmosférica o superior a la atmosférica, siendo la temperatura del lecho de catalizador inferior a 400°C, o preferiblemente inferior a 390°C, con lo que se efectúa la reacción de los hidrocarburos y el vapor de agua, para producir un gas que contiene metano.

Asimismo, en la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 1053855, de los mismos autores, se describe y reivindica un procedimiento para el reformado hidrogenante de un material de alimentación o carga de hidrocarburos. El procedimiento comprende hacer pasar una mezcla calentada de un material de alimentación hidrocarbonado, que es líquido a temperaturas y presiones normales y hierve por debajo de 300°C, habiendo de 0,1 a 2,5 kmoles de hidrógeno y al menos 0,3 kmoles de vapor de agua por kilómetro cúbico de carbono en el material de alimentación, teniendo la mezcla un contenido de azufre de no más de 0,57 mg. por metro cúbico normal, a través de un lecho de catalizador metálico sólido en partículas altamente activado, en condiciones tales que la mezcla reacciona para producir sustancialmente sólo productos que son gaseosos a temperatura y presión normales.

La expresión "reformado hidrogenante", tal como aquí se usa, quiere decir un procedimiento de reformado por vapor de agua en el que un gas que comprende hidrógeno está también presente en la mezcla de reactivos, juntamente con vapor de agua y los hidrocarburos.

410971



1973

5 En la Solicitud de Patente, también en
tramitación, N° 37133/71 y la Cognada N° 42180/71, de los
mismos autores, se describe un procedimiento para la pro-
ducción de un gas que consta esencialmente por completo de
metano y dióxido de carbono, por gasificación catalítica de
hidrocarburos ligeros con vapor de agua, procedimiento que
comprende efectuar la reacción de gasificación bajo presión
elevada, en presencia de una proporción de agua en la fase lí-
quida. El catalizador empleado en este procedimiento puede com-
10 prender un metal del grupo 8 del sistema periódico de la cla-
sificación de los elementos, sobre un soporte tal como alúmi-
na. Para su uso en dicho procedimiento se describe una compo-
sición de catalizador que comprende 35 por ciento en peso de
rutenio y 65 por ciento en peso de alúmina.

15 En la solicitud antes citada se describe
también un procedimiento para la gasificación catalítica de
hidrocarburos ligeros con vapor de agua, en el que la reacción
de gasificación es efectuada a una presión dada o una tempera-
tura dada, efectuándose una parte de la reacción en presencia
20 de agua en fase líquida, y efectuándose una parte de la reacción
con todos los reaccionantes en fase gaseosa.

25 Los autores conocen un gran número de memo-
rias descriptivas de patentes en las que se describen, en térmi-
nos muy generales, composiciones de catalizador para uso en di-
versos procedimientos, composiciones que comprenden un soporte

410971



de alúmina que tiene depositado sobre sí un metal u óxido de metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos. Se ha sugerido que en estas composiciones pueden emplearse además otros metales u óxidos de metales. Por ejemplo, en la Memoria descriptiva de la Patente Británica N^o 803261 se describe un procedimiento para la hidrogenación a presión de hidrocarburos, en presencia de metales o compuestos de metales que actúan catalíticamente, que están sobre soporte de alúmina que ha sido preparado de una manera descrita particularmente. El catalizador puede ser preparado por impregnación de dicho soporte de alúmina con una disolución de uno o más compuestos de metales de los grupos 5^o a 8^o del sistema periódico, los metales pesados del 1^{er} grupo, tales como el cobre, la plata y el oro, y/o zinc, magnesio, cadmio, zirconio, estaño, plomo, antimonio y bismuto.

Se ha descubierto ahora en la invención, sorprendentemente, que un catalizador muy activo, particularmente adecuado para uso en los procedimientos descritos en las Memorias descriptivas de Patentes Británicas, de los mismos autores, Nos. 820257, 1000309, 1033765, 1029711 y 1053855, y en la Solicitud de Patente española N^o 405.608, de los mismos autores, es uno que comprende ciertas combinaciones de un metal del grupo del platino y óxido de zinc.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende (i)

410971



al menos un metal del grupo del platino (tal como se define aquí más adelante) o un compuesto del mismo, (ii) óxido de zinc o un compuesto de zinc, y (iii) un soporte.

La expresión "metal de platino" tal como
5 se usa aquí, quiere decir un metal del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino.

La expresión "composición de catalizador", tal como se usa aquí, quiere decir, o bien una composición que es un precursor de catalizador, es decir que requiere una
10 operación de tratamiento previo para convertirlo en la forma catalíticamente activa, o una composición que está presente en una forma catalíticamente activa. La forma catalíticamente activa de las composiciones de catalizador de la presente invención comprende al menos un metal del grupo del platino,
15 óxido de zinc y un soporte. La expresión "catalizador" se emplea aquí sólo aplicada a composiciones de catalizador que están en forma catalíticamente activa dispuesta para su uso directo en una reacción catalítica particular.

Las composiciones de catalizador de la presente invención poseen en general una o más de las siguientes
20 ventajas, en comparación con otros catalizadores para la síntesis de metano y para el reformado con vapor y el reformado hidrogenante de hidrocarburos; mayor ausencia del deterioro en la actividad catalítica que proviene de la formación, en su superficie,
25 de depósitos submicroscópicos procedentes de los cons

410971



tituyentes del material de alimentación, siendo este deterioro, cuando se observa, fácilmente reversible, siendo conocida a veces esta causa de pérdida de actividad como "formación de polímero"; la posibilidad de gasificar materiales de alimentación más pesados, y materiales de alimentación que contienen hidrocarburos aromáticos en proporciones sustancialmente más altas que hasta ahora; la posibilidad de usar una proporción más baja de vapor de agua a material de alimentación hidrocarbonado con materiales de alimentación convencio-
5 nales; y un grado de resistencia al envenenamiento por azufre mucho mayor del encontrado con catalizadores de níquel.

Ha de entenderse que las composiciones de catalizador de la presente invención pueden contener un metal del grupo del platino en forma de un compuesto del mismo que, por tratamiento previo, tal como reducción en hidrógeno, es
15 convertido en el metal per se. De modo similar, las composiciones de catalizador pueden contener un compuesto de zinc que por tratamiento previo es convertido en óxido de zinc. En las composiciones de catalizador de la invención pueden usarse,
20 por ejemplo, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, carbonatos básicos o sales orgánicas tales como acetatos, oxalatos o lactatos del metal de platino y/o de zinc.

El metal de platino es seleccionado en general del grupo de rutenio, rodio o paladio, siendo el rutenio el
25 metal particularmente preferido.

410971

13



El soporte preferido del catalizador es la alúmina, aunque ha de entenderse que también pueden usarse otros soportes de catalizador, por ejemplo sílice, óxido de circonio, óxido de cromo u óxido de magnesio.

5 Las composiciones de catalizador de la presente invención pueden prepararse por cualquier método conocido adecuado, por ejemplo por precipitación o coprecipitación.

10 Un catalizador preferido para uso en la síntesis de metano, y en el reformado por vapor o el reformado hidrogenante de hidrocarburos, comprende rutenio, óxido de zinc y alúmina. La composición de catalizador para uso en estos procedimientos, y tal como se carga en el reactor, comprende en general rutenio, zinc y aluminio, en combinación,
15 en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos o carbonatos básicos. Esta composición puede prepararse por co-precipitación, por ejemplo añadiendo disolución de bicarbonato de amonio a una disolución de sales solubles en agua de aluminio, zinc y rutenio, tal como una disolución que contiene nitrato de alu-
20 minio, acetato de zinc y cloruro de rutenio. Ha de tenerse cuidado de añadir un precipitante de carbonato lentamente, para controlar la espumación que tiene lugar a causa de la liberación de dióxido de carbono. Si se desea, puede añadirse un ten-
sioactivo antiespumante hidrófilo para suprimir la espumación,
25 por ejemplo "Texefor D4" (Marca de fábrica registrada). El pre-

410971



5 cipitado es lavado por puesta en suspensión repetida con agua, o con una disolución acuosa de bicarbonato de amonio, del que una concentración adecuada es por ejemplo 2 por cien to en peso, y después es filtrado, secado y conformado en nódulos. La composición de catalizador es introducida después en el reactor, y reducida in situ a la forma catalíticamente activa, que comprende una mezcla de rutenio, óxido de zinc y alúmina.

10 Naturalmente, pueden usarse otras sales y precipitantes adecuados, incluyendo mezclas. El precipitante puede ser, por ejemplo hidróxido o carbonato de sodio o potasio, o sus mezclas. Cuando se usa el hidróxido, la disolución del precipitado de hidróxido de aluminio o zinc en exceso con respecto al precipitante se evita interrumpiendo
15 la adición cuando el pH del líquido en el que es puesto en suspensión el precipitante alcanza 8 a 9. Puede ser ventajoso asegurar que el precursor de catalizador pasa por la forma de carbonato o carbonato básico en la preparación, aun transitoriamente, con el fin de obtener un catalizador de óptimo rendimiento. Se ha comprobado en la invención que usando un precipitante de hidróxido puede conservarse esta ventaja si, cuando está completa la precipitación, la suspensión es saturada con dióxido de carbono a temperatura y presión ambiente antes de efectuar las operaciones de filtración, lavado y secado. Un
20 método conveniente de efectuar esta saturación es introducir
25

410971



5 terrones de dióxido de carbono sólido en la suspensión ca-
liente, y dejar que ésta repose mientras se enfría durante
2 a 3 horas. Cuando la precipitación se efectúa con alter-
nativas de bicarbonato de amonio, sigue siendo eficaz po-
ner en suspensión y lavar con disolución diluida de bicar-
bonato de amonio.

10 Puede ser ventajoso prever la posibilidad
de catalizadores preparados según la invención que se con-
traen durante su uso, y de este modo dejan de ocupar el es-
pacio en un reactor en el que son introducidos inicialmen-
te. El tratamiento preferido es calentar los catalizadores
en su forma de nódulos a aproximadamente 400°C en aire, y
mantenerlos a esa temperatura durante varias horas; se ha
encontrado que es suficiente un período de calentamiento de
15 4 horas.

20 Un catalizador particularmente preferido
para uso en los procedimientos antes citados comprende de 1
a 20 por ciento en peso de rutenio, de 30 a 50 por ciento
en peso de óxido de zinc y de 65 a 35 por ciento en peso de
soporte del catalizador, preferiblemente alúmina. El inter-
valo más particularmente preferido de los contenidos de ru-
tenio es desde aproximadamente 5 a aproximadamente 10 por
ciento. Un 5 por ciento aproximadamente es perfectamente su-
ficiente para la gasificación de materiales de alimentación
25 ligeros de bajo intervalo de ebullición; para materiales de
alimentación más pesados, de superior intervalo de ebullición,

410971

13 M



puede ser aconsejable emplear una proporción superior, por ejemplo hasta 10 por ciento.

Alternativamente, el catalizador puede ser preparado mezclando conjuntamente una disolución alcalina de un per-rutenato, por ejemplo per-rutenato de potasio, con una disolución acuosa de sales de aluminio y zinc, cuando son co-precipitados compuestos insolubles de rutenio, aluminio y zinc.

La presente invención comprende también dentro de su alcance procedimientos para la síntesis de metano, el reformado con vapor de agua de hidrocarburos, o el reformado hidrogenante de hidrocarburos, en los que se usa una composición de catalizador que comprende (i) al menos un metal del grupo del platino (tal como se ha definido anteriormente) o un compuesto del mismo, (ii) óxido de zinc o un compuesto de zinc, y (iii) un soporte.

En un aspecto particular, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un gas que consta sustancialmente por completo de metano y dióxido de carbono, por gasificación catalítica de hidrocarburos ligeros con vapor de agua, procedimiento que comprende efectuar la reacción de gasificación en presencia de un catalizador según la invención, bajo presión elevada en presencia de una proporción de agua en fase líquida.

En otro aspecto particular, la presente in

410971



vención proporciona un procedimiento para la producción de un gas que consta sustancialmente por completo de metano y dióxido de carbono, por gasificación catalítica de hidrocarburos ligeros con vapor de agua, procedimiento que
5 comprende efectuar la reacción de gasificación en presencia de un catalizador según la invención, a una presión dada o una temperatura dada, efectuándose una parte de la reacción con todos los reactivos en fase gaseosa.

Se ha encontrado que con catalizadores preparados según la invención, pueden usarse proporciones vapor de agua/hidrocarburo particularmente bajas en un procedimiento llevado a cabo según los párrafos inmediatamente anteriores. Según la densidad y el intervalo de ebullición del material de alimentación de hidrocarburos, pueden usarse
10 proporciones de vapor de agua/material de alimentación tan bajas como 1,4 sin deposición de carbono, pérdida de actividad, ni gasificación incompleta.

Además, se ha encontrado también que el catalizador es más resistente al envenenamiento por azufre que los catalizadores, que contienen níquel usualmente, que se usan en general para los procedimientos de reformado con vapor de agua y metanación. Por ejemplo, mientras que el uso de un catalizador de níquel en un procedimiento efectuado según la Solicitud española, también en tramitación
20 y de los mismos autores, N° 405.608, requeriría que el ma-
25

410971



terial de alimentación contuviera menos de 0,2 ppm en peso de azufre, se ha encontrado en la invención que con un catalizador según la presente invención podría permitirse que el material de alimentación contuviera hasta 15 ó incluso cerca de 30 ppm. de azufre. Se ha observado además que el envenenamiento resultante de gasificar materiales de alimentación que contienen más de 30 ppm de azufre puede invertirse, pudiendo ser regenerado el catalizador por acción de vapor de agua.

Otros procedimientos en los que pueden usarse las composiciones de catalizador de la presente invención incluyen los procedimientos descritos en las Memorias descriptivas de Patentes Británicas Nos. 820257, 1000309, 1033765, 1029711 y 1053855, de los mismos autores.

La invención será ilustrada además por medio de los Ejemplos siguientes,

EJEMPLO I

(A) Preparación de composición de catalizador

1104 g. de nitrato de aluminio
 $((\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, 403 g de acetato de zinc ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y 72,8 g de cloruro de rutenio ($\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) que contenía 41,2 por ciento de rutenio, fueron disueltos en 2 l. de agua destilada. La mezcla fué calentada a 60-70°C, y se añadió, con agitación vigorosa, una disolución saturada fría de bi-

4.3.73
FC

410971



carbonato de amonio, hasta que el pH del liquido llegó a 8. El precipitado fué lavado por suspensión repetida con agua y filtración hasta que el filtrado estaba sensiblemente exento de iones cloruro libres. Fué secado durante la
5 noche en aire a 120°C, con adición de 2 por ciento de grafito como lubricante, y fué conformado en nódulos cilindricos equidimensionales de 3,17 mm.

El material, antes de ser conformado en nódulos, contenía, en peso, los siguientes tantos por
10 ciento de los tres metales, en diversos estados de combinación:

Ru 5,7 ; Zn 18,4; Al 17,6

En el supuesto de que cuando la composición de catalizador es introducida en un reactor y reducida en hidrógeno
15 a una temperatura elevada, el rutenio se encuentra como metal y el zinc y el aluminio como óxidos, la composición del catalizador activo es, en tanto por ciento en peso:

Ru 9,2; ZnO 37,0; Al₂O₃ 53,8.

De la misma manera pueden prepararse
20 catalizadores de otras composiciones, a partir de cantidades apropiadas de materiales. Las composiciones de catalizadores activos o útiles que han sido preparados así han sido, en tanto por ciento en peso:

410971



	Ru	ZnO	Al ₂ O ₃
	10,6	34,4	55,0
	5,2	62,5	32,3
	5,1	43,9	51,0
5	3,7	52,1	44,2
	2,5	43,5	54,0
	1,0	35,8	63,2

(B) Aparato, método de operación y resultados.

El procedimiento descrito en la Solicitud
10 de Patente española, también en tramitación, N°
405.608, de los mismos autores, fué efectuado en las
condiciones siguientes:

(I) 255,9 g de la composición de catalizador en nódulos
fueron introducidos y apelmazados en un tubo reactor ver-
15 tical de acero inoxidable, de 19 mm de diámetro y de una
longitud de 1120 mm, para dar un lecho de catalizador de
una longitud de 900 mm. El catalizador descansaba sobre
un relleno inerte de partículas de alfa-alúmina, de un
diámetro de 3,17 a 6,35 mm, que llenaba los 102 mm. in-
20 feriores del tubo, y tenía por encima una columna de 102
mm del mismo material para llenar el tubo. El aparato se
hizo funcionar con flujo hacia abajo de los reactivos.

La composición de catalizador fué reducida en
hidrógeno a 350°C y una presión de 1 atmósfera. Después
25 de la reducción de la composición de catalizador, fué ga-

410971



sificada continuamente nafta exenta de azufre (LDF 115*)
durante 1030 horas, en las condiciones de trabajo siguien
tes:

	Presión	168 kg/cm ² manométricos
5	Proporción vapor de agua/nafta	1,25:1 en volumen 1,84:1 en peso
	Temperaturas, °C	
	Entrada	304 - 318
10	Máxima	340 - 366
	Salida	302 - 354

Caudales : variados, como sigue:

	Tiempo, horas	Volumen de reactivo sumini trado por hora, ml	
		Nafta	Agua
15	511 primeras	96	120
	138 siguientes	120	150
	46 siguientes	144	180
	145 siguientes	168	210
20	143 siguientes	192	240
	67 siguientes	96	120

1030

410971



El suministro de 96 ml de nafta por hora corresponde a un caudal de 230 kg de nafta por hora por metro cuadrado de sección transversal de la columna de catalizador.

5 Las temperaturas, y la posición de la temperatura máxima en la columna de catalizador, variaban según el caudal, pero la estabilidad del comportamiento del catalizador fué demostrada volviendo al caudal inicial durante las 67 últimas horas, como se indica anteriormente, y las
10 condiciones de temperatura volvieron a sus valores originales.

La composición del gas producto, en tanto por ciento en volumen, varió poco con relación a la siguiente, que corresponde a una temperatura de salida de 342°C:

	en seco	en seco, después de la extracción de dióxido de carbono hasta 1 por ciento
dióxido de carbono	22,3	1,0
metano	76,3	97,2
20 hidrógeno	1,4	1,8

(II) El catalizador usado en el Experimento I fué usado después, sin ser descargado ni pretratado en modo alguno, para la gasificación de nafta exenta de azufre (LDF 170^{mc}) bajo las mismas condiciones de trabajo, con caudales de 96
25 ml. por hora de nafta y 120 ml/hora de agua (proporción va-

410971



por de agua/destilado, 1,733:1 en peso) durante 287 horas, tiempo durante el cual la distribución de temperaturas, en °C, fué

	Entrada	320-335
5	Máxima	365-375
	Salida	318-328

La composición del gas producto, en tanto por ciento en volumen, a una temperatura de salida de 325°C, era

10	en seco	en seco, tras extracción de dióxido de carbono hasta 1 por ciento
	dióxido de carbono	
	no	24,0 1,0
15	metano	75,5 98,3
	hidrógeno	0,5 0,7

No se observó sintoma alguno de deterioro del catalizador. En todos los experimentos descritos en esta Memoria descriptiva se observaron condiciones de gasificación completa, a no ser que se indique de otro modo.

NOTA *. Esta denominación se refiere al resultado de aplicar el metodo NO. I.P. 123/64, Instituto del Petróleo, "Métodos tipo de ensayo para la destilación de productos del petróleo", a muestras de los destilados de petróleo li

410971



gero. El método es una destilación tipo con toma lateral,
y la temperatura del vapor es medida inmediatamente antes
de que entre en la toma lateral para alcanzar el condensa
dor. Cuando es sometido a este ensayo un destilado de pe-
5 tróleo ligero denominado L.D.F. T°C, tiene que haberse con
densado y recogido en el colector no menos del 95% en volu
men del destilado inicial cuando la temperatura a la entra
da de la toma lateral ha llegado a T°C. T°C es generalmen-
te unos grados centígrados por debajo del punto final de
10 ebullición, tal como se observa en el mismo ensayo.

EJEMPLO 2

Se usó el catalizador del Ejemplo I(B)
(II) sin ser descargado ni pretratado, para la gasificación
de una variedad de hidrocarburos líquidos y mezclas de los
15 mismos, a una presión de 168 kg/cm² manométricos. Las con-
diciones del trabajo experimental se dan en la Tabla I.
En este Ejemplo y en los siguientes, el material de ali-
mentación de hidrocarburos era uno exento de azufre, si
no se indica otra cosa.

410971



TABLA I

Período	Horas después	Material de	Caudal de ali	Propor-
	del Experi-	alimenta-	mentación de	ción va
	to del Ejem-	ción	hidrocarburos, por de	
5	plo I(B), II		ml/h.	agua/hidrocarbu
				ro, en pe
				so
10	A 24	LDF 170 y ciclohexano, 1:1 en volu men	96	1,67
	B 168 siguientes	ciclohexano	96	1,60
15	C 47 siguientes	mezcla de benceno y ciclohexano, 1:3 en volu- men	72	2,08
20	D 72 siguientes	benceno y ci- clohexano, 1:1 en volu- men	72	2,02
	E 151 siguientes	benceno	66	1,91
25	F 143 siguientes	mezcla de xi- leno y bence no, 3:7 en vo lumen	66	1,90

410971



TABLA I (continuación)

	Período	Horas después	Material de	Caudal de	Proporción
	del Experi-	del Ejem-	alimenta-	alimenta-	vapor de agua/
	to del Experi-	pló I(B), II	ción	ción de	hidrocarburo,
				hidrocar-	en peso
				buros, ml/	
				h.	
	G	148 siguien-	LDF 170	96	1,73
		tes			
10	H	72 siguientes	Queroseno*	66	2,30
	I	24 siguientes	LDF 170	96	1,73
	J	96 siguientes	Queroseno*	66	2,30
	K	65 siguientes	LDF 170	96	1,73
	L	79 siguientes	Queroseno/	96	1,75
15			LDF 170 (1:		
			3 en volu-		
			men		
	M	70 siguientes	LDF 170	96	1,73

* Al cabo de aproximadamente 24 horas, en todos los experimentos con queroseno, se observaron trazas de material de alimentación sin gasificar que aparecían a la salida del reactor, y este escape aumentaba en cantidad. Cuando el material de alimentación fué cambiado de nuevo a LDF 170, se restablecieron las condiciones de gasificación completa. Por lo tanto, el catalizador no su

410971



frió una desactivación permanente cuando se trató queroseno. No hubo escape de material sin gasificar en el experimento en que fué gasificado queroseno mezclado con LDF 170.

5 En la Tabla 2 se dan las distribuciones de temperaturas observadas en estos experimentos, y los contenidos típicos de metano de los gases de producto (tanto por ciento en volumen).

TABLA 2

10	Temperatura, °C			Contenido de metano de los gases del producto	
	Periodo	Entrada	Máxima	Salida	Seco Seco, tras extracción de dióxido de carbono hasta 1 por ciento
15	A	315	369	330	74,4 98,2
20	B	320	373	327	75,5 98,3
	C	320	387	320	73,4 97,9
	D	310	377	320	72,9 98,0
	E	302	392	328	75,6 98,3
	F	315	369	342	74,4 98,2
25	G	316	373	335	76,0 97,9

410971

13



TABLA 2 (continuación)

		Temperatura, °C			Contenido de meta no de los gases del producto	
5	Periodo	Entrada	Máxima	Salida	Seco	Seco, tras extracción de dióxido de carbono hasta 1 por 10 ciento
	H	335	352	333	74,2	92,3
	I	335	361	337	76,7	98,8
	J	344	355	341	74,1	94,2
	K	317	380	330	76,3	97,9
15	L	337	384	331	76,3	98,0
	M	335	375	335	no analizado	

EJEMPLO 3

(A) Preparación de catalizador

1104 g de nitrato de aluminio

20 $((\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O})$, 403 g de acetato de zinc $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$
y 79,7 g de tricloruro de rutenio $(\text{Cl}_3\text{Ru}\cdot x\text{H}_2\text{O})$ que contenían
37,6 por ciento de rutenio, fueron disueltos en dos litros
de agua destilada. La mezcla fué calentada a 60 a 70°C y
se añadió una disolución saturada fría de bicarbonato de
25 amonio, con agitación vigorosa, hasta que el pH del líquido

410971

13



llegó a 8. Durante la precipitación se añadió gota a gota agente antiespumante Texofor D4. El precipitado fué lavado, secado y conformado en nódulos como en el Ejemplo 1.

La composición del catalizador útil,
5 en la misma base que en el Ejemplo 1, era

Ru 9,8 . ZnO 39,5 . Al₂O₃ 50,7.

(B) Aparato, método de operación y resultados.

El aparato usado fué el mismo que el descrito en el Ejemplo I, (B), pero el relleno de catali-
10 zador pesaba 216,8 g una vez cargado y ocupaba una columna de una longitud de 750 mm. Estaba apoyado y cubierto por partículas de alúmina, como anteriormente.

El relleno fué empleado, tras la reducción, para un experimento exactamente igual que en el
15 Ejemplo 2, a una presión de 166 kg/cm² manométricos, para la gasificación de una amplia diversidad de hidrocarburos líquidos y sus mezclas, como se detalla en la Tabla
3.

4.3.73
FC

410971



TABLA 3

Periodo	Duración (horas)	Material de ali- mentación	Caudal de ali- mentación de hidrocarburo, ml/h.	Proporción vapor de agua/hi- drocarbu- ro, en pe- so
5				
	A	369 LDF 115	96	1,84
	B	283 si- guientes LDF 170	96	1,733
10	C	53,5 si- guientes LDF 170 y ciclo- hexano, 1:1 en volumen	96	1,67
	D	168 si- guientes ciclohexano	96	1,60
15	E	48 si- guientes mezcla de bence- no y ciclohexano, 1:3 en volumen	72	2,08
	F	234 si- guientes mezcla de bence- no y ciclohexano, 1:1 en volumen	72	2,03
20	G	241,5 si- guientes benceno	66	1,91
	H	150 si- guientes mezcla de xileno y benceno, 3:10 en volumen	66	1,90
25				

4.3.73
FC

410971



TABLA 3 (continuación)

Período	Duración (horas)	Material de alimentación	Caudal de alimentación de hidrocarburo, ml/h.	Proporción vapor de agua/hidrocarburo, en peso	
5					
	I	220 siguientes y benceno, 1:1 en volumen	mezcla de xileno	66	2,08
10	J	94 siguientes	LDf 170	96	1,733
	K	556,75 siguientes	LDf 170	***	***
15	L	175 siguientes	Condensado de gas natural ***	90	1,764
	M	96 siguientes	LDf 170	96	1,733
20		*** Durante este período se aumentó el caudal, tanto de vapor como de hidrocarburo (véase Tabla 5 más adelante)			
25		*** El condensado de gas natural es una mezcla líquida de hidrocarburos obtenida cuando se prepara gas natural para su transporte y distribución a los usuarios. La muestra empleada tiene las propiedades			

410971

13



TABLA 4 (continuación)

Periodo	Temperatura °C			Contenido de metano de los gases de producto	
	Entrada	Máxima	Salida	Seco	Seco, una vez extraído dióxido de carbono hasta el 1 por ciento
5					
	F	330	378	373	74,4 97,6
	G	313	384	376	68,1 97,7
10	H	333	389	375	70,8 97,7
	I	327	387	387	66,0 96,8
	J	332	374	374	79,8 96,3
	L	333	373	373	75,3 97,2
	M	326	366	366	77,4 97,2

15 Las 556,75 horas del Período K en las Tablas 3 y 4 fueron consideradas un experimento continuo con LDF 170 a un caudal sustancialmente mayor. Los detalles se dan en la Tabla 5.

TABLA 5

Duración	Caudal de alimentación de hidrocarburos, ml/hora	Temperatura, °C		
		Entrada	Máxima	Salida
20	222,75	120	341	375 374
	92 siguientes	144	341	368 368
25	22 siguientes	144**	344	388 383

410971



TABLA 5 (continuación)

Duración	Caudal de alimentación de hidrocarburos, ml/hora	Temperatura, °C		
		Entrada	Máxima	Salida
5	50 siguientes	144	343	377
	74 siguientes	168	344	369
	30 siguientes	192	344	365
	66 siguientes	96	330	364

La proporción vapor de agua/hidrocarburo era de 1,62 en peso en todos los periodos de este experimento, excepto para este caso, que fué de 1,73.

Las composiciones de los gases obtenidas no están tabuladas; en general fueron como ya se ha indicado para la gasificación de LDF 170.

15 EJEMPLO 4

En este ejemplo se ilustra la preparación de catalizadores que contienen aproximadamente 5 por ciento de rutenio, por diversos medios, y su empleo para la gasificación de un material de alimentación de hidrocarburo ligero en condiciones similares a las de los Ejemplos 1 a 3.

El Catalizador A fué preparado como ya se ha descrito en el Ejemplo 1, y la composición del catalizador útil era

25 Ru 5,2. ZnO 62,5. Al₂O₃ 32,3.

4.3.73
FC

410971

13



El Catalizador B fué preparado por coprecipitación, usando disolución de hidróxido de sodio (363 g por litro) como precipitante. El precipitante fué añadido a la disolución caliente de cantidades apropiadas de nitratos de zinc y de aluminio y tricloruro de rutenio, hasta que el pH llegó a 8,7, siendo mantenida la temperatura a 65 a 70°C. El precipitado fué filtrado y lavado por suspensión con agua destilada, y secado y transformado en nódulos. La composición útil era

10 Ru 5,0. ZnO 46,7. Al₂O₃ 48,3.

El Catalizador C fué preparado de la misma manera que el Catalizador B, excepto en que la suspensión caliente de precipitado fué carbonatada introduciendo terrones de dióxido de carbono sólido, dejándola enfriar, y dejando en reposo la suspensión durante 3 horas antes de completar la preparación. La composición útil era

15 Ru 5,3. ZnO 48,2. Al₂O₃ 46,5.

El Catalizador D fué preparado precipitando una mezcla de hidróxidos y carbonatos básicos de aluminio y zinc a partir de disoluciones calientes con carbonato de sodio (pH final, 7,8), separando el precipitado, poniéndolo en suspensión en agua y añadiendo disolución de cloruro de rutenio. Una vez que la suspensión hubo reposado durante 30 min, se añadió suficiente disolución de carbonato de sodio (974 g/l de carbonato de sodio decahi

410971



drato) para elevar el pH de 6,2 a 8,2. El precipitado
fué filtrado y lavado por puesta en suspensión repetida,
primero con disolución de bicarbonato de amonio al 2 por
ciento, y después con agua.

5 Cada uno de los catalizadores fué
sometido a ensayo en un aparato que era en general como
el descrito en el Ejemplo 1 (B), salvo en que el reactor
tenía un diámetro interior de 15 mm y alojaba en su inte
rior una columna de catalizador de 635 mm de longitud, apo
10 yada y cubierta por partículas de alúmina. La presión era
de 168 kg/cm² manométricos, el material de alimentación
LDF 115, y la proporción de vapor de agua/alimentación de
1,84 en peso. La velocidad de suministro era tal que corres
pondía a un caudal de 373 kg/h/m² de sección transversal de
15 catalizador. Con todos los catalizadores se observó una
gasificación completa durante varias horas, siendo estable
cidas unas condiciones estables. Las temperaturas, y una
composición de gas típica, eran tal como se dan en la Tabla
6.

20

TABLA 6

Temperatura, °C, observadas en los lechos de catalizadores:

Catalizador	Entrada	Máxima	Salida
A	334	363	315
B	324	340	339
25 C	328	357	319

4.3.73
FC

410971



TABLA 6 (continuación)

Temperatura, °C, onservadas en los lechos de catalizador:

Catalizador	Entrada	Máxima	Salida
D	327	357	327

5 La composición, en tanto por ciento en volumen, del gas seco obtenido con el catalizador A era:

CH₄ 78,0; CO₂ 21,1; H₂ 0,9; CO 0,0.

EJEMPLO 5

10 En este Ejemplo se ilustra la preparación y uso de catalizadores preparados a partir de per-rutenato de potasio.

(A) Preparación del catalizador.

15 Se prepararon dos disoluciones. La primera era de 94 g de acaetato de zinc y 183,9 g de nitrato de alu-
minio, en forma de cristales hidratados, en dos litros de
20 agua destilada. La segunda fué preparada a partir de una di-
solución enfriada de 81,3 g de hidróxido de sodio en 350
ml de agua destilada, disolviendo en la misma 10,2 g de
per-rutenato de potasio, RuO₄K. La primera disolución fué
25 calentada a 75°C, y se le añadió la segunda con agitación
vigorosa. El precipitado fué lavado con agua destilada ca-
liente, secado y transformado en nódulos.

La composición del catalizador útil era:

Ru 3,7. ZnO 44,6. Al₂O₃ 51,7

25 El catalizador fué sometido a ensayo como

410971

13



se ha descrito en el Ejemplo 4, con un lecho de catalizador de una longitud de 635 mm y un diámetro interior de 15 mm, pero con una velocidad de suministro de material de alimentación correspondiente a un caudal de 280 kg/h/m^2 de sección transversal de catalizador. Las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) establecidas fueron:

Entrada 328. Máxima 354. Salida 349, y la composición, en tanto por ciento en volumen, del gas seco obtenido era:

10 CH_4 78,0; CO_2 21,1; H_2 0,9; CO 0,0.

Se observó una gasificación completa durante varias horas, estableciéndose condiciones estables.

EJEMPLO 6

En este Ejemplo se ilustra la posibilidad de usar un catalizador según la invención para la gasificación de aceites de destilado de hidrocarburos según uno de los aspectos del procedimiento descrito en la Solicitud de patente española de los mismos autores, también en tramitación, N^o 405.608, con proporciones vapor de 20 agua/hidrocarburo particularmente bajas.

Se preparó un catalizador como se ha descrito anteriormente, por coprecipitación a partir de nitratos de aluminio y zinc y tricloruro de rutenio en disolución acuosa, usando carbonato de sodio como agente precipitante. 25 El precipitado fué lavado poniéndolo primero en suspensión

410971



con disolución de bicarbonato de amonio al 2 por ciento, y después con agua. La composición del catalizador útil era:

Ru 8,4. ZnO 50,4. Al₂O₃ 41,2.

5 Se introdujo una cantidad suficiente de este catalizador en el reactor del Ejemplo 1 (B) para dar una columna de una longitud de 1000 mm. El catalizador estaba apoyado y cubierto por un relleno de partículas de alúmina.

10 Después de la reducción, el catalizador se empleó para la gasificación de LDF 115 y LDF 170, y a 168 kg/cm² manométricos. En las tablas 7 y 8 se dan detalles de las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos.

15

TABLA 7

Período	Duración	Material de	Velocidad de	Proporción en	
(horas)		alimentación	alimentación	peso vapor de	
			de hidrocarburos, ml/h	agua/hidrocarburos	
20	A	72	LDF 115	96	1,84
	B	144 si-	LDF 115	96	1,65
		guientes			
	C	24 si-	LDF 115	108	1,47
		guientes			

4.3.73
FC

410971



TABLA 7 (continuación)

Periodo	Duración (horas)	Material de alimentación	Velocidad de alimentación de hidrocar- buros, ml/h	Proporción en peso vapor de agua/hidrocar- buro	
5					
	D	100 si- guientes	LDF 115	120	1,47
	E	184 si- guientes	LDF 170	96	1,74
10	F	48 si- guientes	LDF 170	108	1,54

TABLA 8

Periodo	Temperatura, °C		Composición del gas de salida, seco, tanto por ciento en vo- lumen				
	Entrada	Máxima	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
15							
	A	347	395	20,2	0,0	1,7	78,1
	B	356	412	20,9	0,0	1,9	77,2
	C	355	421	no determinado			
20	D	355	420	20,9	0,0	1,3	77,8
	E	344	410	22,4	0,0	1,6	76,0
	F	344	420	no determinado			

EJEMPLO 7

En este Ejemplo se ilustra la resis-
tencia que puede ofrecer al envenenamiento por azufre un

410971



catalizador preparado según la invención.

Al final del experimento descrito en el Ejemplo 3, el catalizador, sin haber sido descargado ni tratado previamente en modo alguno, se empleó en un experimento efectuado de modo similar, a 168 kg/cm² manométricos, para la gasificación en vapor de agua de LDF 170 que contenía proporciones crecientes de azufre en forma de compuestos orgánicos de azufre. Las condiciones y los resultados se detallan en la Tabla 9.

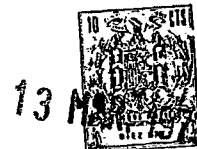
10

TABLA 9

Horas después del final del experimento del <u>Ejemplo 3</u>	Contenido de azufre del material de <u>alimentación</u> , p.p.m. <u>en peso</u>	Grado de <u>gasificación</u> observado
15 143,5	3,2	Completa
279 siguientes	8,0	completa
206 siguientes	16,9	completa
70 siguientes	31,5	incompleta

Este envenenamiento por azufre que tiene lugar con LDF 170 que contiene más de 30 p.p.m. de azufre en peso, fué eliminado haciendo pasar vapor de agua sobre el catalizador durante 3 horas, a 168 kg/cm² manométricos. Después, el catalizador era tan capaz de gasificar por completo LDF 170 exento de azufre como lo era antes de suministrar material de alimentación que contenía

410971



azufre.

EJEMPLO 8

Una composición de catalizador pre-
parada según el método descrito en el Ejemplo 1(A), en
5 forma de cilindros de dimensiones iguales de 3,17 mm,
fué introducida rellenoando un tubo de 4,45 mm de diáme-
tro interior, para formar una columna de una longitud de
840 mm.

La composición de catalizador fué
10 reducida en hidrógeno durante 4 horas a 450°C, y emplea-
da en la siguiente serie de experimentos, cada uno de los
cuales duró entre 24 y 48 horas.

1. Condiciones normales de un procedimiento de reforma-
do con vapor de agua.

15 Se llevó a cabo el procedimiento des-
crito en la Memoria descriptiva de la Patente Británica
Nº 820257, de los mismos autores:

Presión	31,5 kg/cm ² manométricos
Temperatura de entrada	450°C
20 Alimentación de nafta	LDF 170
Proporción vapor de agua/alimentación	1,60 en peso
Velocidad de suministro de material de alimenta- 25 ción	5000 kg/h/m ² de sección trans- versal de catalizador.

410971



Composición del gas producto, en seco con extracción
tanto por ciento en volumen en seco de CO₂ hasta el 1 por
ciento

	CO	0,1	0,1
5	CO ₂	22,25	1,0
	CH ₄	66,95	85,3
	H ₂	10,7	13,6

II. Condiciones de procedimiento de reformado a baja temperatura con vapor de agua.

10	Presión	31,5 kg/cm ² manométricos
	Temperatura de extrada	360°C
	Alimentación de nafta LDF 170	
	Proporción vapor de agua/alimentación	1,60 en peso
15	Velocidad de suministro de material de alimentación	5000 kg/h/m ² de sección transversal de catalizador.

20	Composición de gas producto, tanto por ciento en volumen	Seco, con extracción de CO ₂ hasta el 1 por ciento
	CO	0,0
	CO ₂	1,0
25	CH ₄	92,3
	H ₂	6,2

4.3.73
FC

410971



13 MAR 1973

III. Condiciones de reformado hidrogenante.

Se efectuó el procedimiento descrito en la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 1053855, de los mismos autores, en las siguientes condiciones experimentales:

5	Presión	31,5 kg/cm ² manométricos	
	Temperatura de entrada		
	da	360°C	
	Alimentación de nafta	LDF 170	
10	Proporción vapor de agua/alimentación ^{***}	1,39 en peso	
	Velocidad de suministro de hidrógeno	230 m ³ normales/kg. de nafta	
15	Velocidad de suministro de material de alimentación	5000 kg/h/m ² de sección transversal de catalizador	
	Composición del gas producto ^{***}	seco con extracción	
20	tanto por ciento en volumen	de CO ₂ hasta 1 por	
		seco	ciento
	CO	0,0	0,0
	CO ₂	18,0	1,0
	CH ₄	72,7	87,7
25	H ₂	9,3	11,3

4.3.73
FC

- 40 -

410971



NOTA^{***}. Se añadió nitrógeno al hidrógeno para ayudar a controlar el bajo caudal usado en los experimentos de laboratorio. La composición del gas se da en una base de gas exento de nitrógeno.

5

EJEMPLO 9

Una composición de catalizador preparada según el método del Ejemplo 1(A), que tenía la composición nominal útil

Ru 9,2. ZnO 37,0. Al₂O₃ 53,8

10 fue introducida como relleno compacto en un tubo de reacción de 4,44 mm de diámetro interior, formando una columna de 840 mm de longitud. Después de la reducción, se empleó para efectuar el procedimiento según la Memoria descriptiva de la Patente Británica N^o 820257, de los mismos autores, en experimentos cada uno de los cuales duró entre 24 y 28 horas.

15

Presión 31,5 kg/cm² manométricos

Temperatura de entrada 450°C

(a) Material de alimentación

mezcla xileno/LDF 170 (20/80 en

20

volumen

Proporción vapor de agua/

alimentación 1,58 en peso

Velocidad de suministro 4850 kg/h/m² de sección transversal de catalizador.

25

ción

4.3.73
FC

410971



Composición del gas producto		seco con extracción	
% en volumen		de CO ₂ hasta 1 por	
		seco	ciento
	CO	0,1	0,1
5	CO ₂	25,3	1,0
	CH ₄	67,6	89,6
	H ₂	7,0	9,3

(b) Como anteriormente, pero

10 Material de alimentación Mezcla xileno/LDF 170 (30/
70 en volumen)

Proporción vapor de agua/
alimentación 1,65 en peso

15 Velocidad de suministro
de material de alimenta ción 4730 kg/h/m² de sección
transversal de catalizador

El gas producto tiene una composición similar a la obtenida en (a).

EJEMPLO 10

20 Una muestra de catalizador en nódulos,
de composición en estado útil final

Ru 9,2. ZnO 37,0. Al₂O₃ 53,8
fue calentada en aire, en estado no reducido, durante 4
horas a 400°C, para destruir cualquier tendencia que pu-
diera tener a contraerse. Después fué introducida como
25 relleno compacto en un aparato como el descrito en los

410971

13



ejemplos 8 y 9, y se empleó tras su reducción para poner en práctica el procedimiento según la Memoria descriptiva de la Patente Británica N° 820257, de los mismos autores, como sigue:

- | | | |
|----|---|---|
| 5 | Presión | 31,5 kg/cm ² manométricos |
| | Temperatura de entrada | 450°C |
| | Material de alimentación | LDF 170 |
| | Proporción vapor de agua/
alimentación | 1,60 en peso |
| 10 | Velocidad de suministro de
material de alimentación | 5000 kg/h/m ² de sección
transversal de cataliza-
dor. |
| | Duración del experimento | 750 horas. |
| 15 | Durante todo el ensayo se observó una gasificación completa del material de alimentación. | |

EJEMPLO 11

- Una composición de catalizador preparada según el método descrito en el Ejemplo 1(A), en forma de cilindros equidimensionales de 3,17 mm, fué introducida como relleno en un tubo de un diámetro interior de 12,7 mm, formando una columna de 102 mm de longitud.

La composición de catalizador fué reducida en hidrógeno durante 65 horas a 350°C.

- 25 Se efectuó el enriquecimiento en metano

4.3.73
FC

410971



de un gas que contenía etano y pequeñas concentraciones de óxidos de carbono, en las siguientes condiciones experimentales:

5	Presión	29,4 kg/cm ² manométricos	
	Temperatura de entrada	340°C	
	Velocidad espacial, gas de entrada seco	6000 por hora	
10	Composiciones del gas de entrada y gas producto, en seco, tanto por ciento en volumen		
		entrada	producto
	CO	0,9	0,0
	CO ₂	1,9	0,5
	CH ₄	56,5	83,4
15	H ₂	29,6	11,3
	C ₂ H ₆	11,1	4,8

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 27 de Enero de 1.972, bajo el número 03889/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

410971



REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición catalítica a base de un metal del grupo del platino que tiene un soporte sobre el que se deposita un metal u óxido de metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos, cuyo procedimiento se caracteriza porque se coprecipitan a partir de una solución adecuada (i) al menos un metal del grupo del platino (tal como se ha definido anteriormente) o un compuesto del mismo, (ii) óxido de zinc o un compuesto de zinc y (iii) un soporte.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el componente (i) precipitado a partir de la solución es rutenio o un compuesto de rutenio.

20 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado además porque el componente (iii) precipitado a partir de la solución es alúmina.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado además porque se

410971



añade bicarbonato de amonio en calidad de precipitante a una solución de sales de aluminio, zinc y rutenio solubles en agua.

5 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado además porque se mezcla una solución alcalina de un per-rutenato con una solución acuosa de sales de zinc y aluminio, coprecipitando de este modo compuestos insolubles de rutenio, aluminio y zinc.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado además porque el per-rutenato es per-rutenato de potasio.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª o una cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 6ª, caracterizado además porque el porcentaje de rutenio en dicha solución es suficiente para proporcionar una composición que contiene de 5 a 10% en peso de la composición total.

20 8ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición catalítica a base de un metal del grupo del platino.

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

25

Rey

12.6.75

410971



Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUN. 1975

P.A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder.

12.6.75
LAC