



25

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 29 248

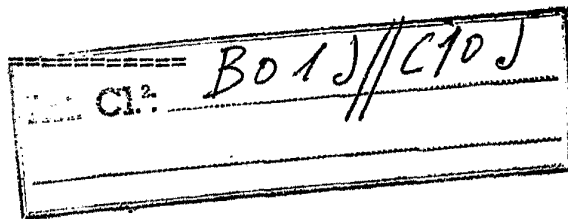
416286

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de un catalizador.

F.c. 10-6-75



*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, Re-  
pública Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un proce-  
dimiento para la obtención de un catalizador que ha  
sido obtenido por secado, calcinación y reducción de  
compuestos definidos, producidos a partir de solución  
5. acuosa, los adi llamados precursores del catalizador.



Ya se conoce desde hace tiempo la disociación de hidrocarburos, preferentemente en forma gaseosa, tales como metano, etano, propano, butano, a los gases que contienen esencialmente monóxido de carbono e hidrógeno (así llamados gases de síntesis) con catalizadores de níquel en presencia de vapor de agua. Esta se efectúa, por lo general, a temperaturas entre 600 y 900°C. Esta reacción se denomina "steamreforming".

Los hidrocarburos, se pueden disociar a gases ricos en metano, sin embargo, también a temperaturas mas bajas, asimismo con catalizadores de níquel. La producción de gases ricos en metano a partir de hidrocarburos, tales como etano, propano, butano o nafta, etc a temperaturas más bajas es sin embargo, contrario al "steamreforming" un proceso de desarrollo exotérmico; por esta razón esta reacción se efectúa bajo una conducción adiabática del procedimiento en hornos de cuba, mientras la obtención de los gases de síntesis se efectúa por "steamreforming" en hornos tubulares.

En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.180.481 se describe que los hidrocarburos líquidos se pueden hacer reaccionar en la zona entre 400 y 550°C con vapor de agua y catalizadores de níquel sobre soportes a gases ricos en metano (con contenidos en metano de más de un 50 % después del secado), los así llamados gases ricos, si se mantienen determinadas proporciones entre el vapor y el hidrocarburo durante la reacción.

Por este procedimiento se proponen en general los catalizadores de níquel sobre soportes del actual estado de la técnica. Se ha demostrado, sin embargo, que los catalizadores de níquel conocidos para la disociación de vapor a tempe-

446289

- 3 -



- ratura alta no son adecuados para la disociación de hidrocarburos a baja temperatura, ya que, por lo general, muestran una actividad demasiado reducida debido a que sus soportes, en la mayoría de los casos, se calcinaron a temperaturas altas para satisfacer las exigencias del "steamreforming".
5. También el catalizador libre de álcali, que contiene un 15 % de níquel sobre óxido de aluminio, mencionado como preferente en la publicación arriba indicada (véase columna 4, líneas 29 a 49) es poco adecuado para el procedimiento,
10. ya que con un catalizador de estos solamente son permisibles unas cargas no superiores a 0,5 kg de hidrocarburo por litro de catalizador, si se quieren lograr tiempos de desarrollo de unos 14 días. Un procedimiento de estos resulta sin embargo antieconómico si no son posibles cargas del catalizador de aproximadamente 1 a 1,5 kg de hidrocarburo por litro
15. de catalizador y hora (véase el ensayo comparativo en el ejemplo nº 3 y 4).
- En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.227.603, que proviene del mismo solicitante, se indica que
20. la duración de vida del catalizador en el procedimiento de la patente británica 820.257 (el objeto de ésta es equivalente al de DAS 1 180 481), es relativamente limitada y esto, especialmente, cuando se han de disociar hidrocarburos de mas alto punto de ebullición del margen de ebullición de la bencina.
25. En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.227.603 el solicitante presenta un catalizador de níquel sobre soporte que, además del níquel y óxido de aluminio, puede contener un 0,75 hasta un 8,6 % de óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos o alcalino-térreos, inclusive del
30. magnesio.



En la columna 2, a partir de la línea 44 y columna 3 hasta la línea 16 se indica que se logran resultados óptimos al emplear álcalis, especialmente potasio, como aditivo al catalizador. En todos los ejemplos se han empleado, en

5. correcta consecuencia, también compuestos de potasio como agente de alcalización. Los resultados comparativos efectuados por el solicitante dieron por resultado que la disociación de hidrocarburos con metales alcalino-térreos, tales como calcio y magnesio, como agente de alcalización, transcurre en forma muy insatisfactoria y ya después de un breve

10. tiempo se pasa la bencina (véase el ejemplo 3).

La alcalización obligatoria de los catalizadores de níquel antes de su empleo para la disociación de vapor de hidrocarburos, especialmente líquidos, en la zona de temperatura entre 350 y 1000°C, es decir, tanto para el procedimiento de "steamreforming" propiamente dicho como también para

15. la producción de gases ricos, ha sido propuesta, independientemente del solicitante, también en la publicación de solicitud de patente alemana 1.199.427 por la ICI.

Conociendo el estado de la técnica descrita, el especialista medio solo podía proponer catalizadores alcalizados para la disociación de hidrocarburos, máxime cuando es conocimiento general que solo los catalizadores de níquel alcalinados pueden evitar durante algún tiempo la precipitación de

20. carbono sobre el catalizador, si se quieren mantener condiciones económicamente justificables (valores pequeños de la proporción  $[H_2O] / [C]$ ).

25.

Para el especialista existía, debido a las exposiciones en la publicación de solicitud de patente alemana 1.227.603, un prejuicio en emplear catalizadores de níquel libres

30.



- de álcali, conteniendo magnesio, para la producción de gases ricos, ya que, por una parte, estaba demostrado el efecto promotor de los álcalis, tales como, por ejemplo, potasio, y por otra parte con el empleo de metales de magnesio o bien de metales alcalino-térreos solo era de esperar un resultado negativo.
- 5.
- Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden obtener catalizadores conteniendo níquel, aluminio y magnesio, que son superiores a los del actual estado de la técnica (contactos alcalizados) en su empleo para la obtención de gases metanosos si, para la preparación de estos catalizadores se parte de precursores del catalizador definidos, y estos, por precipitación, secado, calcinación y reducción, se transforman en el catalizador propiamente dicho.
- 10.
- La presente invención se refiere por lo tanto a la obtención de un catalizador que se caracteriza porque como precursor del catalizador se produce el compuesto  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  a partir de solución acuosa y este compuesto, por secado en la zona de temperaturas entre 80 y 180°C, calcinación en la zona de temperaturas entre 350 y 550°C y reducción a continuación en corriente de hidrógeno, se transforma en el catalizador propiamente dicho, bajo la condición de que, entre la etapa de secado y la etapa de calcinación, el aumento de la temperatura se efectúe con un gradiente en la zona entre 1,66°C/min y 3,33°C/min.
- 15.
- 20.
- 25.
- La invención se refiere, además, al empleo de este catalizador especial para la producción de gases metanosos, especialmente gases ricos en metano, por disociación de hidrocarburos con 2 a 30 átomos de carbono, correspondientes a un margen de ebullición entre 30 y 300°C, en presencia de va
- 30.



por de agua.

5. El producto se caracteriza, además, porque se puede utilizar como catalizador para la obtención de gases metano-  
10. sos a partir de hidrocarburos con 2 a 30 átomos de carbono o de sus mezclas, conduciéndose los hidrocarburos en forma de vapor y vapor de agua bajo presión normal o presión más elevada, bajo cargas de 1 a 2 kg de hidrocarburo por litro de catalizador y hora, y a temperaturas que se encuentran por encima de los 250°C sobre el catalizador y el catalizador se mantiene, por la reacción que se presenta, en la zona de 300 a 450°C.

15. Esta reacción es - como ya se ha mencionado en la introducción - exotérmica y por lo tanto, si los participantes en la reacción están calentados previamente a una temperatura suficientemente elevada, se puede realizar adiabáticamente en un horno de cuba. Con los catalizadores pertenecientes al actual estado de la técnica se efectuaba este procedimiento por lo general calentando previamente los productos de partida a más de 350°C e introduciéndolos así en el lecho  
20. del catalizador, de manera que este lecho se mantuviese, por la reacción que se inicia, a temperaturas entre 400 a unos 550°C (véase DAS 1 180 481 y DAS 1 227 603).

25. Los catalizadores según la presente invención permiten realizar el procedimiento acabado de mencionar, con una conducción adiabática de la reacción, a unas temperaturas considerablemente más bajas. Esto significa que los hidrocarburos de partida no necesitan ser calentados tan altamente y para el calentamiento previo ya son suficientes calentamientos de 250°C como mínimo. En la conducción adiabática  
30. de la reacción se puede realizar la disociación, por lo tan-

476903



- to, dentro del margen de temperaturas entre 250 y 550°C; preferentemente se efectúa el procedimiento sin embargo en la zona de temperaturas entre 300 y 450°C y especialmente entre 300 y 400°C. Los datos de arriba se refieren a la temperatura de precalentamiento de la mezcla de vapor de agua-vapor de hidrocarburo. Esta depende de la materia prima empleada y se puede seleccionar más baja contra más bajo sea el punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburos y más alto sea el contenido de la proporción de parafina en esta mezcla de hidrocarburos.
5. Como es sabido, el contenido en metano en equilibrio depende mucho de la temperatura y de la presión; será mayor contra más baja se seleccione la temperatura de reacción y más alta la presión.
10. Con el catalizador de la presente invención se pueden obtener por lo tanto, en la disociación de baja temperatura en la zona entre 300 y 400°C, unos gases especialmente ricos en metano.
15. La composición típica de un gas producido entre unos 300 y 400°C con el catalizador de la presente invención, después del secado, se puede indicar como sigue: metano, aproximadamente un 73 %; monóxido de carbono, inferior a un 1 %; dióxido de carbono 24 %; hidrógeno 4 %; (todas las indicaciones en % en volumen).
20. Los catalizadores según la presente invención se pueden emplear en la zona de presión entre 10 y 100 atmósferas de sobrepresión; preferentemente se seleccionan presiones en la zona entre 25 y 85 atmósferas de sobrepresión.
25. Como materia prima entran en consideración los hidrocarburos con un peso molecular superior al del metano. Con pre
- 30.



- ferencia se emplean mezclas de hidrocarburos con un índice de carbono medio de  $C_2$  a  $C_{30}$  correspondientes a un margen de ebullición de 30 a  $300^{\circ}C$  aproximadamente. Son especialmente adecuadas las mezclas de hidrocarburos que primordialmente se componen de hidrocarburos parafínicos. La proporción de los hidrocarburos parafínicos en la mezcla no deberá ser inferior a un 70 % en volumen. La disociación de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos nafténicos está dificultada, si se compara con la de los hidrocarburos parafínicos. Sin embargo, también se pueden emplear mezclas de hidrocarburos, que contengan hasta un 20 % de aromatos y/o naftenos. El que tales representantes de los hidrocarburos aromáticos o nafténicos se puedan disociar depende esencialmente de su naturaleza química.
5. La materia prima (nafta) deberá estar desulfurada hasta contenidos de azufre inferiores a 0,5 ppm, ya que los catalizadores de níquel, según el actual estado de la técnica, así como también el catalizador según la presente invención, no soportan elevados contenidos de azufre durante un periodo de tiempo largo. Este efecto envenenador es común en todos los catalizadores de disociación de níquel, de manera que fundamentalmente la materia prima debe ser finamente desulfurada antes de su empleo para la disociación. Esta desulfuración pertenece al actual estado de la técnica y se efectúa generalmente con catalizadores resistentes al azufre.
10. El catalizador según la presente invención se puede cargar con 1,0 a 2,5 kg de nafta/litro de catalizador y hora; preferentemente se emplean en las instalaciones industriales las cargas de 1,2 a 1,5 kg de nafta/litro de catalizador y hora. En ensayos comparativos se empleó una carga de 5 kg de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

10230



- nafta/litro de catalizador y hora (véase el ejemplo 11), para poder lograr efectos correspondientes dentro de tiempos justificables. La carga antes mencionada no tiene ningún papel en la disociación industrial de hidrocarburos líquidos. El catalizador según la presente invención es, sin embargo, capaz de disociar en forma segura fracciones de bencina, con un final de ebullición hasta 300°C, hasta una carga de 2 kg de nafta por litro de catalizador. En las bencinas con final de ebullición más bajo se pueden emplear cargas superiores a 2.
5. En la disociación de propano y butano se pueden emplear cargas de hasta 3,5 kg de nafta por litro de catalizador y hora. Estos datos indican que la carga depende del hidrocarburo empleado.
- 10.

La proporción entre vapor y nafta deberá ascender como mínimo a 0,8. En la disociación de vapor con el catalizador de la presente invención se emplean proporciones en la zona entre 1,0 y 2,0 kg de vapor por kg de nafta. El empleo de mayores proporciones no es crítico, pero es prohibitivo por razones económicas.

15.

Para la producción de la etapa previa del catalizador  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  se emplean con preferencia soluciones de 1 a 2 moles de los nitratos. El agente de precipitación (carbonato alcalino) se emplea asimismo en 1 a 2 moles. Para la obtención de precursor del catalizador de la composición antes mencionada han demostrado ser útiles dos vías.

20.

25.

Via 1ª

La precipitación del compuesto  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  se efectúa con carbonatos alcalinos (carbonato de sodio o de potasio, o meaclas de ámbos) a un pH en la zona entre

30.



7,5 y 10,5, especialmente en la zona entre 8,5 y 9,5. Aquí se parte de una solución acuosa de los nitratos de los metales bi- y trivalentes que, con sosa, se han ajustado a un pH de 8. La proporción molar  $Me^{2+} : Me^{3+}$  en esta solución deberá ser como mínimo mayor a 1, preferentemente sin embargo se debe encontrar en la zona entre 2,5 y 3,5; en especial se escoge para la proporción  $Me^{2+} : Me^{3+}$  un valor de 3:1 (esto químicamente), lo que corresponde a una proporción atómica de Ni:Mg:Al de 5:1:2.

5.

10.

El precursor del catalizador se puede precipitar a temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente se efectúa la precipitación, sin embargo, en la zona de temperaturas entre 50 y 70°. Preferentemente se presentan mezclas 2 molares de los nitratos y de éstas se produce, con soluciones 2 molares

15.

de los carbonatos alcalinos, el precursor del catalizador. El precipitado obtenido se lava esmeradamente hasta estar libre de álcali hasta contenidos residuales inferiores a 0,1 o inferiores a 0,01 %, referido al precursor del catalizador seco. Los compuestos obtenidos dieron después de secar, calcinar y reducir en corriente de hidrógeno, unos catalizadores que eran superiores a aquellos según el actual estado de la técnica (vease especialmente el ejemplo 11).

20.

Via 2ª

25.

De una solución acuosa de 2 moles de nitrato de magnesio se precipita hidróxido de magnesio como suspensión, a un pH de aproximadamente 10, con carbonato alcalino (carbonato de potasio o de sodio o de sus mezclas). Después de la total precipitación del magnesio como hidróxido se ajusta el pH de esta suspensión a un valor entre 7,5 y 8,5. En la suspensión

30.

mencionada se introduce ahora en la zona pH entre 7,5 y 8,5

416280



- una solución conteniendo nitrato de níquel y de aluminio (2 moles) precipitándose simultaneamente con una solución de carbonato alcalino (2 moles) el níquel y el aluminio como carbonato básico. La temperatura durante este periodo de precipitación deberá encontrarse en la zona entre 0 y 100°C, preferentemente, sin embargo, entre 50 y 70°C. El precipitado amorfo producido se lava hasta estar libre de álcali; el álcali se retira hasta valores inferiores a un 0,1 %, especialmente sin embargo a valores inferiores a un 0,01 %, referido a la etapa previa del catalizador. Para transformarle en una forma cristalina se suspende en agua el precipitado amorfo lavado y se sigue agitando durante algún tiempo a temperaturas entre 50 y 80°C. Después de esta operación se puede apreciar radiográficamente por rayos X, el compuesto  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CH_2 \cdot 4 H_2O$ .
5. Tan importante como el mantenimiento de unas condiciones de precipitación determinadas, tales como pH, eliminación esmerada de los contenidos en álcali a valores inferiores a un 0,1 % o bien a valores inferiores a un 0,01 %, son las siguientes etapas de tratamiento, tales como el secado, calcinación y también la velocidad de calentamiento entre la etapa de secado y de calcinación. Esencial para la invención es, por lo tanto, la obtención del precursor del catalizador individual libre de álcali, su secado, el aumento definido de la temperatura entre el secado y la ulterior calcinación en un
10. margen determinado de 1,66 a 3,33°C/min.
15. La reducción a continuación del catalizador se efectúa generalmente en corriente de hidrógeno a temperaturas entre 300 y 500°C y no es crítica para la obtención del catalizador según la presente invención.
20. El secado del precursor del catalizador se efectúa en
- 25.
- 30.



un estrecho margen de temperaturas entre 80 y 180°C, teniendo especial preferencia la zona entre 90 y 120°C. El secado se puede efectuar al aire.

5. La calcinación del precursor del catalizador secado se efectúa en la zona de temperatura entre 350 y 550°C. Con preferencia se emplea una zona de temperatura entre 380 y 440°C. Como duración para la calcinación de un precursor del catalizador se obtienen 1 a 12 horas. El margen de temperaturas preferente para la calcinación se encuentra entre 380 y 440°C con tiempos de calcinación entre 3 y 6 horas. Los resultados más favorables se obtuvieron, sin embargo, entre 390 y 410°C con tiempos de calcinación entre 3½ y 4½ horas. (En relación con esto véanse especialmente los ejemplos 1, 2 y 5 así como los ejemplos de aplicación 8, 9 y 10).

10. Entre la etapa de secado y la etapa de calcinación se debe efectuar un calentamiento lo más rápido posible y definido. El tiempo para el calentamiento desde la temperatura de secado preferente (90° a 120°C) a la zona de la temperatura de calcinación preferente (390° a 410°C) deberá ser de 1,5 horas como mínimo, como máximo, sin embargo, de 3 horas. De esto se calculan gradientes para el aumento de la temperatura en la zona entre 1,66°C/min y 3,33°C/min.

15. El contenido en níquel del catalizador no se puede, naturalmente, variar entre amplios límites, ya que está fijado esencialmente por la estequiometría del precursor del catalizador. Después de la reducción del catalizador se encuentran los contenidos en níquel en la magnitud de un 64 a 70, preferentemente en un 67,5 % en peso.

20. El empleo del catalizador según la presente invención es industrialmente especialmente preferente para la produc-



5. ción de gases metanosos, además, para el tratamiento ulterior de los gases ricos producidos por la disociación de nafta con la meta de obtener gases de intercambio de gas natural (asi llamada metanización ulterior de gases ricos). El catalizador de la presente invención se puede emplear ventajosamente tanto en la etapa de disociación como también en las etapas de metanización ulterior en los procedimientos de varias etapas para la obtención de gases de intercambio de gas natural.

10. Como explicación de la especial actividad del catalizador obtenido del precursor del catalizador  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot H_2O$  por secado, calcinación y reducción se puede considerar que después de la puesta en servicio del catalizador se forme un espinel de magnesio ( $MgAl_2O_4$ ). Evidentemente se presenta después del secado y calcinación una mezcla especialmente reactiva (rica en superficie) de los óxidos  $MgO$  y  $Al_2O_3$ ,  
15. que después de la calcinación y de la reducción a continuación del catalizador está capacitada para la formación de espinel. Esto es muy sorprendente, ya que la formación de espinel, por lo general, solo se presenta a temperaturas superiores a los  
20.  $1000^{\circ}C$ .

En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.542.505 se describen catalizadores de impregnación de níquel cuyos soportes se componen esencialmente de espinel de magnesio. En la patente británica 914 423 se evidencian contactos homogéneos de níquel, que esencialmente se componen de  
25. espinel de níquel.

Para la formación del espinel se emplean, en ámbos casos, temperaturas de reacción de unos  $1400$  o  $1450^{\circ}C$ . Estos catalizadores de níquel altamente sinterizados a base de espi  
30. nel son especialmente adecuados para las disociaciones efectua



- das a temperaturas de 600 a 900°C de metano a gas de síntesis; tales catalizadores o soportes no son, sin embargo, adecuados para la obtención de metano por disociación de vapor de hidrocarburo a temperaturas bajas, ya que muestran unas actividades demasiado reducidas (véase especialmente el ejemplo 5, en el que un catalizador, obtenido del precursor del catalizador según el ejemplo 1, se expuso directamente a temperaturas de 600°C). La calcinación del precursor del catalizador a estas temperaturas es, según la demostración del ejemplo 10 desventajoso para la disociación de vapor, ya que el catalizador así obtenido (véase E en el ejemplo 10) ya después de tiempos de servicio relativamente cortos, muestra una actividad insuficiente y se observa el paso de bencina sin disociar.
5.                   La obtención de los catalizadores según la presente invención se describe en los ejemplos 1 y 2. En el ejemplo 1 se esboza la vía 1ª según la presente invención, en el ejemplo 2 la vía 2ª para la obtención del precursor del catalizador. En los ejemplos 8 y 9 se describe su aplicación para la disociación de hidrocarburos para la obtención de gases metanosos.
10.                   En el ejemplo 11 se han comparado los catalizadores A y B de la presente invención con aquellos del actual estado de la técnica según DAS 1 180 481 (C<sub>1</sub> y C<sub>3</sub>) en su comportamiento en la producción de gases metanosos. Estos ensayos demuestran, en forma impresionante, que los catalizadores libres de álcali según la presente invención, en comparación con los del actual estado de la técnica, son considerablemente superiores en su actividad, especialmente bajo cargas elevadas, tal y como se emplean hoy día en la industria.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

1416286

- 15 -



El ejemplo 11 demuestra, además, que los catalizadores según la presente invención (A y B) también son en todos los aspectos superiores a los contactos alcalizados del actual estado de la técnica (véase G) según DAS 1.227.603.

5. Es de destacar especialmente la mayor carga a que se pueden someter y el mayor tiempo de duración de los catalizadores según la presente invención en comparación con los catalizadores de níquel alcalizados empleados en la industria. Al emplear los catalizadores para la obtención de gases que contienen metano tiene esta actividad más elevada del catalizador, según la presente invención, la ventaja de que el procedimiento se puede realizar a temperaturas considerablemente más bajas, de manera que ya en una etapa de procedimiento se pueden lograr contenidos en metano de la magnitud de un 65 a 75 % en volumen que, entonces, simplemente en una ulterior etapa de procedimiento y ulterior secado y lavado de  $\text{CO}_2$ , se pueden transformar en gases que pueden servir como gases de intercambio para el gas natural y que muestran la especificación exigida de estos gases (suma  $\text{H}_2 + \text{CO}$  max. 0,1 % en volumen, referido al gas después del lavado de  $\text{CO}_2$ ).
- 10.
- 15.
- 20.

Para la obtención de metano se enfrían los gases de disociación, después de la primera etapa catalítica del procedimiento, a temperaturas inferiores a la temperatura de salida del reactor para retirar por condensación el agua en exceso; preferentemente se enfrían los gases a temperaturas inferiores a los  $100^\circ\text{C}$ , por ejemplo, a temperaturas en la zona entre  $20$  y  $80^\circ\text{C}$ .

- 25.
30. Como productos de partida para la reacción en la segunda etapa catalítica del procedimiento de la presente invención se emplean gases conteniendo óxidos de carbono; son



- especialmente adecuados los gases ricos que provienen de la disociación de nafta de baja temperatura que, por lo general, pueden contener de un 50 a 75 % de metano, 19 a 25 % de dióxido de carbono, hasta un 16 % de hidrógeno y hasta un 5 % de monóxido de carbono. Se ha demostrado que estos gases secos se pueden introducir, sin que coquifique el catalizador, a temperaturas de precalentamiento en la zona entre 200 y 300°C en el lecho de un catalizador de níquel. Esto era sorprendente ya que en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 645 840 se afirma que la ulterior metanización de los gases ricos solamente se puede realizar en presencia de agua, ya que los catalizadores de níquel empleados para la metanización bajo la ausencia del agua tienden a coquizar.
5. 10.

- Para la segunda etapa catalítica de tratamiento se pueden seleccionar cargas en la zona entre 2000 y 10 000 litros normales de gas por litro de catalizador y hora. Con contenidos de monóxido de carbono más altos en los gases de disociación se seleccionan cargas más reducidas, por el contrario, con contenidos de monóxido de carbono bajo en el producto de partida se pueden ajustar cargas algo más altas. Con preferencia se emplean cargas entre 3000 y 4000 litros normales de gas por litro de catalizador y hora.
15. 20.

Ejemplo 1

Catalizador A

- Para la precipitación del precursor del catalizador  $Ni_{15}MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  se prepararon las siguientes soluciones 2 molares 1 y 2:
- 25.

- Solución 1: 3,345 kg de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$   
0,588 kg de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$   
1,722 kg de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$
- 30.



se disolvieron en tanta agua de manera que en total se formase una solución de 9 litros.

Solución 2: 3,06 kg de  $K_2CO_3$  se disolvieron en 11 litros de agua.

5. En una caldera provista de agitador se presentaron 2 litros de agua y se calentó a  $60^{\circ}C$ . En este contenido se sumergió un electrodo de vidrio para medir el pH en forma continua. Mediante adición de la solución 2 se ajustó el pH a 9,5.
10. Con temperatura constante y pH constante se formó un precipitado mediante la reunión continua de la solución 1 y la solución 2 bajo fuerte agitación. El precipitado, parcialmente amorfo, se siguió agitando aún durante 45 minutos a  $60^{\circ}C$ , a continuación se separó por filtración y cuidadosamente se lavó hasta estar libre de álcali. El precipitado purificado se suspendió en 14 litros de agua y a  $60^{\circ}C$  se agitó durante 4 horas. Durante este tiempo se completó la formación del compuesto  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$ . Después de separar por filtración se secó el producto durante 15 horas a  $95^{\circ}C$  y a continuación se calcinó durante 4 horas a  $400^{\circ}C$ , calentándose desde la temperatura de secado a la temperatura de calcinación en el plazo de 90 minutos. La masa de tostación así formada se prensó, bajo adición de un 2 % de grafito, a píldoras de 5 x 5 mm. Analíticamente se obtuvo un contenido en níquel del contacto oxidico de un 54,3 % en peso, en K de un 0,001 % en peso.
- 15.
- 20.
- 25.

### Ejemplo 2

#### Catalizador B

Para la obtención de  $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  como precursor del catalizador se prepararon las siguientes soluciones 2 molares:

30.



- Solución 1: 0,463 kg de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
se disolvieron en agua de manera que se formase una solución de 0,9 litros.
5. Solución 2: 2,845 kg de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
1,450 kg de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$   
se disolvieron en agua de manera que se formase una solución de 7,0 litros.
- Solución 3: 1,85 kg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
se disolvieron en 9 litros de agua:
10. En una caldera provista de agitador, que se había dotado de un electrodo de vidrio para la medición continua del pH, se presentaron 2,5 litros de  $\text{H}_2\text{O}$ , se calentó a  $50^\circ\text{C}$  y con una solución adecuada de la solución 3 se ajustó a un pH de 10.
15. Con pH constante y con la temperatura mantenida igual se precipitó magnesio, como hidróxido o bien carbonato, mediante la reunión continua de la solución 1 y 3. Después de haber vertido totalmente la solución 1 se paró la adición de la solución 3.
20. Con una cantidad pequeña de solución 2 se ajustó ahora el pH del contenido de la caldera a 8; a este pH y con una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  se reunieron la solución 2 y 3 en forma continua en el plazo de 40 minutos. El precipitado obtenido parcialmente cristalino, se separó por filtración y se lavó cuidadosamente hasta estar libre de álcali. La torta de filtración se suspendió en 12 litros de agua a  $50^\circ\text{C}$  y se agitó durante un periodo de tiempo largo. Por radiografía de rayos X se pudo seguir el ulterior desarrollo del compuesto
25.  $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Después de unas 4 a 5 horas
30. el precipitado se separó por succión, primeramente se secó

416236

- 19 -



5. durante 5 horas a 95°C y después aún durante 5 horas a 110°C y a continuación se calcinó durante 4 horas a 500°C calentándose de la temperatura de secado a la temperatura de calcinación en el plazo de 2 horas. El análisis dió un 55,3 % en peso de níquel y un 0,003 % en peso de Na.

### Ejemplo 3

Los ensayos comparativos se efectuaron según las condiciones indicadas en los ejemplos 1 y 2 de la publicación de la solicitud de patente alemana 1 180 481 como sigue:

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| 10. | Temperatura del catalizador:                      | 500°C                                   |
|     | Temperatura de calentamiento previo de la mezcla: | 450°C                                   |
|     | Presión:  | 25 at.                                  |
|     | Material empleado:                                | bencina ligera                          |
|     | Proporción vapor de agua/bencina                  | 2 kg/kg                                 |
| 15. | Carga:  | 0,5 kg de bencina 1 de catalizador/hora |

20. La bencina ligera empleada tenía un peso específico de 0,693 g/cm<sup>3</sup> (a 20°C) y un margen de ebullición de 63 a 102°C. Contenía un 88 % en volúmen de naftenos de 6 anillos y un 2 % en volúmen de aromatos. Como sobre la carga del catalizador no se indica nada en los ejemplos, se escogió la reducida carga del catalizador arriba indicada.

25. Se compararon tres catalizadores de níquel usuales en el mercado de la BASF adecuados para la disociación a alta temperatura de vapor de hidrocarburos y el catalizador especial que contiene un 15 % de níquel descrito en la publicación de solicitud de patente citada. En la tabla a continuación se indican el contenido de níquel, el soporte de los catalizadores mencionados, así como sus denominaciones en el
30. mercado:



	Tipo de catalizador	% en peso de níquel	Soporte		
	G 1 - 11	6	Magnesita		
	G 1 - 21	16	Caolina + óxido de magnesio + cemento de arcilla		
5.	G 1 - 40	20	Oxido de magnesio + arcilla		
	C <sub>1</sub> ; obtenido según DAS 1 180 481 columna 4, líneas 22 y s.		15	Arcilla	
10.	Los ensayos se efectuaron en un tubo reactor que, en cada caso, contenía 270 cm <sup>3</sup> de los catalizadores mencionados.				
	Los resultados de los ensayos se han representado en la tabla a continuación:				
15.	Duración días	Catalizador G <sub>1</sub> -11 % de bencina transformada en peso	Catalizador G <sub>1</sub> -21 % en peso de bencina transformada	Catalizador G <sub>1</sub> -40 % en peso de bencina transformada	C <sub>1</sub> ; DAS 1 180481 % en peso de bencina transformada
	Comienzo	100,0	100,0	96,7	100
	1	93,4	97,9	94,0	100
	2	82,0	82,6	93,1	100
20.	3	43,7	53,0	91,6	100
	4	-	36,9	76,1	100
	5	-	23,3	75,0	100
	6	30,2	15,9	-	100
	7	18,8	32,7	54,5	100
25.	8	10,7	-	-	100
	9	-	29,9	61,0	100
	10	-	-	48,2	100
	12	-	-	18,5	100
	14	-	-	0	100
30.					

19266



- Los ensayos demuestran que con los catalizadores de níquel usuales en el mercado el procedimiento no se puede realizar, ya que los tres catalizadores se desactivan en brevísimo tiempo. El ensayo con el catalizador G 1 - 11 se interrumpió después de 8 días con un rendimiento de solo aún un 11 % en peso, el efectuado con el catalizador G 1 - 21 después de 9 días con un rendimiento del 30 % en peso. Como el ensayo con el catalizador G 1 - 10, después de 9 días solamente mostraba un rendimiento de un 61 % en peso de la bencina, se prolongó este ensayo durante un total de 14 días. Después de este tiempo el catalizador estaba totalmente desactivado y ya no transformaba ninguna bencina. Esto indica simultaneamente que no se presenta ninguna estabilización de la actividad de los catalizadores, sinó que la disminución de la actividad progresa en brevísimo tiempo hasta la desactivación total de un catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.

- De estos ensayos se desprende que los catalizadores de níquel no son adecuados para el procedimiento de la publicación de solicitud de patente citada. Tan solo en catalizador de níquel especial con un soporte de arcilla pura, obtenido según DAS 1 180 481, demostró ser adecuado en un alcance muy limitado; el ensayo con este catalizador también se prolongó durante 14 días.
- 20.

- El catalizador transformaba después de este periodo aún totalmente a la bencina. Con una carga industrial de 1 kg de nafta por litro de catalizador sin embargo, tampoco con este catalizador es posible una disociación completa de nafta (véase el ejemplo 4).
- 25.

- (Con respecto a la metódica de los ensayos se hace la observación de que los hidrocarburos superiores se registraron
- 30.



por cromatografía de gas hasta 1 ppm).

Ejemplo 4

Condiciones de ensayo:

- 5. Temperatura del catalizador (Temperatura del bloque de aluminio max.) 470°C
- Temperatura de calentamiento previo de la mezcla 420°C
- Presión: 30 atmósferas
- Material empleado: nafta
- Proporción vapor de agua/bencina: 2 kg/kg
- 10. Carga: 1 kg nafta/1 catalizador. h.

La nafta empleada tenía un peso específico de 0,728 g/cm<sup>3</sup> a 20°C y un margen de ebullición de 80 a 150°C. Contenia un 62 % en volumen de parafinas, un 34,4 % en volumen de naftenos y un 3,5 % en volumen de aromatos.

15.

En estos ensayos comparativos, que se realizaron en un tubo reactor, en cada caso llenado con 200 cc de catalizador, se emplearon temperaturas mas bajas, una presión mayor, una bencina de punto de ebullición mas alto y especialmente una mayor carga que en el ejemplo 3. Los resultados se representan en la tabla a continuación:

20.

Catalizador según DAS 1 180 481	Contenido en níquel % en peso	Momento hasta que pasa la primera bencina
1 C <sub>1</sub>	15	desde el principio
2 C <sub>2</sub>	24,9	desde el principio
3 C <sub>3</sub>	51,2	después de 7 horas

25.

Ejemplo 5

Catalizador E

30.

Un precursor del catalizador obtenido según el ejemplo 1 se calentó sin tener en consideración las instruc-



416286

ciones especiales sobre el secado y calcinación (véase las exposiciones en las págs. 9/10) directamente en el horno previamente calentado durante 12 horas a 600°C y bajo adición de un 2 % de grafito se prensó a píldoras de 5 x 5 mm.

5.

Ejemplo 6

Catalizador F

Según las instrucciones en la publicación de solicitud de patente alemana 1 227 603 se preparó un catalizador por precipitación. Después de separar el precipitado por filtración, suspender 6 veces en caliente, alcalizar y secar a 110°C, se calcinó a 450°C. Después se prensó la masa de tostación bajo adición de un 2 % de grafito a tabletas de 5 x 5 mm. El análisis del contacto oxidico dió la composición: 25,0 % en peso de Ni, 65,4 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,05 % en peso de K.

10.

15.

Ejemplo 7

Catalizador G

El catalizador se preparó análogo al del ejemplo 6 según las instrucciones de la publicación de solicitud de patente alemana 1 227 603. El análisis del contacto oxidico dió la composición: 61,4 % en peso de Ni, 19,5 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,31 % en peso de K.

20.

Ejemplo 8

En un tubo reactor de 24 mm de diámetro se llenaron 200 cc de contacto A. El tubo reactor se calentó, desde el exterior, por un bloque de aluminio. Después de la reducción del catalizador a 450°C y una presión de hidrógeno de 16 atmósferas absolutas en el plazo de 20 horas se evaporó una nafta desulfurada (peso específico: 0,727 g/cm<sup>3</sup>; margen de ebullición: 80 a 155°C) bajo adición de 2 kg de agua por cada

25.

30.



- kg de nafta y bajo una presión de 30 atmósferas absolutas se condujo con una temperatura de entrada de 300°C a través del catalizador. La carga del catalizador ascendió a 2 kg de nafta por litro de catalizador y hora. La temperatura del bloque que le rodea se mantuvo durante la reacción a unos 350°C. Los gases de reacción salieron con una temperatura de 412°C de la capa del catalizador. Después de la condensación del agua sin reaccionar (0,528 kg/h se obtuvieron 672 litros normales/hora de un gas seco, que tenía la siguiente composición: 69,9 % en volúmen de CH<sub>4</sub>, 6,3 % en volúmen de H<sub>2</sub>, 0,1 % en volúmen de CO, 23,7 % en volúmen de CO<sub>2</sub>.

Ejemplo 9

- 200 cc de catalizador B se redujeron en el tubo reactor descrito en el ejemplo 8 y se ensayó bajo las siguientes condiciones de ensayo: Carga: 2 kg de nafta (especificación véase el ejemplo 8) por litro de catalizador y hora; temperatura de calentamiento previo: 340°C; bloque de aluminio: 390°C; H<sub>2</sub>O/nafta 2,0. Al enfriar el gas de disociación que sale con 436°C de la capa de contacto se obtuvieron por hora 0,53 kg de agua y 685 litros normales por hora de un gas seco que se componía de un 67,7 % en volúmen de CH<sub>4</sub>, 8,3 % en volúmen de H<sub>2</sub>, 0,2 % en volúmen de CO y un 23,8 % en volúmen de CO<sub>2</sub>.

Ejemplo 10

- El catalizador E se ensayó bajo las mismas condiciones y en el mismo reactor como se ha descrito en el ejemplo 8. El catalizador ya desde un principio no presentó un rendimiento del 100 %. Un balance de la nafta empleada y no reaccionada terminada de condensar empleada dió a través de 20 horas un rendimiento integral de solo un 92 %.

16280



Ejemplo 11

5. Los catalizadores A, B, C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, F y G se ensayaron para comparar su actividad bajo las siguientes condiciones: tubo reactor como en el ejemplo 8; reducción 20 horas a 450°C y 16 atmósferas absolutas de hidrógeno; carga 5 kg de nafta (especificación, véase ejemplo 8) por litro de catalizador y hora; H<sub>2</sub>O/nafta 2,0 kg/kg; temperatura de calentamiento previo 380°C; bloque de aluminio: 450°C; presión 30 atmósferas absolutas. Como magnitud comparable se midió el tiempo

10. en horas después del cual se presentaron en el gas de disociación las primeras cantidades de hidrocarburos más elevados sin reaccionar (Ordenada en el dibujo). Se obtuvieron los valores siguientes:

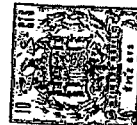
Catalizador	Contacto oxidico % en peso de Ni	Contacto oxidico % en peso de K sin Na	1 <sup>er</sup> peso de nafta después de horas
A	54,3	0,001	196
B	55,3	0,003	164
C <sub>1</sub>	15,0	0,01	desde el principio
C <sub>3</sub>	51,2	0,01	desde el principio
F	25,0	3,05	desde el principio
G	61,4	1,31	89

Los resultados se han representado en el dibujo.

25. - 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

30.



6 4 3 9 0 5

5. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 27 de junio de 1.972, bajo el número P 22 31 367.3, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los 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 OBTENCION DE UN CATALIZADOR; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de un catalizador, caracterizado porque como precursor del catalizador se produce el compuesto  $Ni_{15}MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  a partir de solución acuosa, se seca en la zona de temperaturas entre 80 y 180°C, se calcina en la zona de temperaturas entre 350 y 550°C y a continuación se reduce en una corriente de hidrógeno, bajo la condición de que entre la etapa de secado y la

15. etapa de calcinación el aumento de la temperatura se efectúa con un gradiente en la zona entre 1,66°C/min y 3,33°C/min.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el precursor del catalizador se seca en la zona de temperaturas entre 90 y 120°C y se calcina en la zona entre 390 y 410°C.

3ª.- Procedimiento para la obtención de un catalizador tal y como queda sustancialmente descrito e ilustrado en el adjunto dibujo.

25. Esta Memoria consta de 26 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT