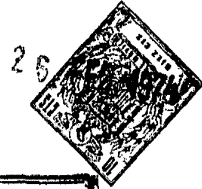


FC-10-6-75

Cl. Cl. <u>B 01 J</u>



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: O.Z. 29 249.

416287

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de gases metanosos.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la obtención de gases metanosos por diso-
ciación de hidrocarburos, mediante el uso de cataliza-
dores que han sido obtenidos por secado, calcinación
5. y reducción de compuestos definidos.



5. Ya se conoce desde hace tiempo el empleo de los catalizadores de níquel en las instalaciones industriales para 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) en presencia de vapor de agua. Esta se efectúa por lo general a temperaturas entre 600 y 900°C. Esta reacción se denomina "steamreforming".

10. Los hidrocarburos, se pueden disociar a gases ricos en metano, sin embargo, también a temperaturas más bajas, así mismo 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.

15. 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.

20. Para este procedimiento se emplean los catalizadores usuales de níquel sobre soportes. Se ha demostrado, sin embargo, que los catalizadores de níquel conocidos para la disociación de vapor a temperatura alta no son adecuados para

25.

30.



- 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 (vease columna 4, líneas 29 a 49) es poco adecuado para la disociación a baja temperatura, ya que con un catalizador de estos solamente son permisibles unas cargas hasta 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 de catalizador y hora (véanse los ensayos nº 3 y 4 de la solicitud de patente alemana P 22 31 367.3).
- 10.
- 15.
- En la publicación de la solicitud de patente alemana 1 227 603, que proviene del mismo solicitante, se indica que la duración de vida del catalizador en el procedimiento, tal y como se describe en la patente británica 820 257 (una equivalente al DAS 1 180 481), es relativamente corta y esto, especialmente, cuanto se han de disociar hidrocarburos de mas alto punto de ebullición del margen de ebullición de la bencina.
- 20.
- 25.
- En la publicación de la solicitud de patente alemana 1 227 603 presenta el solicitante 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 magnesio.
- 30.



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 ha empleado, en correcta consecuencia, también el potasio como agente de alcalización. Los resultados comparativos efectuados por el solicitante dieron por resultado que la disociación de hidrocarburos con catalizadores que contienen metales alcalino-térreos, tales como calcio y magnesio, como agente de alcalización, transcurre en forma muy insatisfactoria y ya después de un breve tiempo se pasa la bencina (véase el ejemplo 3).

También por ICI se ha propuesto, independiente del solicitante antes mencionado, en DAS 1 199 427, 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 la producción de gases ricos.

Conociendo el estado de la técnica descrito, el especialista medio solo podía proponer catalizadores alcalizados para la disociación de hidrocarburos, máxime cuando es conocimiento general que sólo los catalizadores de níquel alcalinados pueden evitar durante algún tiempo la precipitación de carbono sobre el catalizador, si se quieren mantener condiciones económicamente justificables (valores pequeños de la proporción $[H_2O]/[C]$).

Para el especialista existía, debido a las exposiciones en la publicación de solicitud de patente alemana 1 227 603 y la publicación de la solicitud de patente 1 645 840, un pre-



416287

juicio en emplear catalizadores de níquel libres de álcali, conteniendo magnesio, para la producción de metano de alta pureza a través de una etapa de gas rico y una metanización a continuación de los gases ricos en metano así obtenidos, 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.

10.

15.

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 en su empleo para la obtención de metano, si, para la preparación de estos catalizadores se parte de compuestos definidos, producidos a partir de soluciones acuosas, los precursores del catalizador, y estos, por precipitación, calcinación y reducción, se transforman en el catalizador propiamente dicho.

20.

25.

La presente invención se refiere por lo tanto a 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/minuto y 3,33°C/minuto.

30.

La invención se refiere, además, al empleo de este catalizador especial para la producción de gases metanosos, es-



- pecialmente gases ricos en metano, por disociación de hidrocarburos con 2 átomos de carbono como mínimo en presencia de vapor de agua. 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 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).

- 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 de la reacción se puede realizar la disociación, por lo tanto, 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. Co

416287

- 7 -



mo 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.

5. 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.

10. 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.

15. La invención se refiere especialmente al empleo de este catalizador especial para la obtención de metano en dos etapas catalíticas a través de la disociación de hidrocarburos en presencia de vapor de agua en una primera etapa, y, después de enfriar y secar los gases ricos obtenidos en la primera etapa, su ulterior tratamiento en un catalizador de níquel, que sea adecuado para disociación de nafta a baja temperatura.

20. Se propone, por lo tanto, también un procedimiento para la obtención de metano mediante disociación de vapor de hidrocarburo con 2 a 30 átomos de carbono, o de sus mezclas, con catalizadores de níquel a presión mas elevada y ulterior tratamiento de los gases de disociación que contienen óxidos de carbono, hidrógeno, metano y vapor de agua, que se caracteriza porque en una primera etapa de procedimiento, para la obtención de los gases conteniendo metano, los hidrocarburos



- en forma de vapor o sus mezclas, junto con vapor de agua, se conducen a presión más elevada y temperaturas de 250°C como mínimo, a través del lecho de un catalizador de níquel prácticamente libre de álcali y los productos de reacción,
5. después de pasar la primera etapa de procedimiento, en la que el lecho de catalizador por el calor de reacción que se libera se mantiene en la zona entre 300 y 450°C, se secan y los gases secados, que contienen metano, hidrógeno y óxidos de carbono, se conducen, en una ulterior etapa de procedimiento
10. catalítica, bajo presión más elevada y a temperaturas de calentamiento previo de la mezcla de gas en la zona entre 200 y 300°C, por encima de catalizadores de disociación de baja temperatura que contienen níquel.

- 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
15. la zona entre 25 y 85 atmósferas de sobrepresión.

- Como materia prima entran en consideración los hidrocarburos con un peso molecular superior al del metano. Con preferencia se emplean mezclas de hidrocarburos con un índice de carbono medio de C₂ a C₃₀ correspondientes a un margen de ebullición de 30 a 300°C aproximadamente. Son especialmente adecuadas las mezclas de hidrocarburos que primordialmente se componen de hidrocarburos parafínicos. La proporción
20. 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,
25. que contengan hasta un 20 % de aromatos y/o naftenos. El que
- 30.



416287

tales representantes de los hidrocarburos aromáticos o naftémicos se puedan disociar depende esencialmente de su naturaleza química.

5. La materia prima 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
10. 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 (en las instalaciones industriales se conduce el hidrógeno, que proviene de la etapa de desulfuración anteconectada, generalmente junto con la materia prima a la etapa de disociación).

15. El catalizador según la presente invención se puede cargar con 1,0 a 2,5 kg de nafta/litro de catalizador y hora;
20. preferentemente se emplean en las instalaciones industriales cargas de 1,2 a 1,5 kg de nafta/litro de catalizador y hora. En ensayos comparativos se emplearon cargas de 5 kg de nafta/litro de catalizador y hora (véase el ejemplo 8), para poder lograr efectos correspondientes dentro de tiempos justificables. La carga antes mencionada no tiene ningún papel en la
25. 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
30. por litro de catalizador. En las bencinas con final de ebu-



llición más bajo se pueden emplear cargas superiores a 2. 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.

5.

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.

10.

Para la producción de la etapa previa del catalizador $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 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.

15.

Vía 1ª

La precipitación del compuesto $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se efectúa con carbonatos alcalinos (carbonato de sodio o de potasio, o mezclas de ámbos) a un pH en la zona entre 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 9. La proporción molar $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+}$ 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 $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+}$ un valor de 3:1 (estoiquiométricamente), lo que corresponde a una proporción atómica de Ni:Mg:Al de 5:1:2.

20.

25.

30.



- 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 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 (véase especialmente el ejemplo 8).
- Vía 2ª
15. 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 mencionada se introduce ahora en la zona pH entre 7,5 y 8,5 una solución conteniendo nitrato de níquel y de aluminio (2 moles) precipitándose simultáneamente 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 $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CH}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

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 margen determinado de 1,66 a 3,33°C/minuto.

10.

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 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.

25.

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 2 a 12 horas. El margen de temperaturas

30.

416287

- 13 -



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.

5. 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.

10. 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.

15. El precursor del catalizador se puede precipitar sin embargo también sobre soportes de cerámica, tales como Al_2O_3 (α , γ , δ), dióxido de titanio, ácido silícico, dióxido de circonio, óxido de magnesio o sobre silicatos sintéticos o naturales y/o silicatos de aluminio. De esta manera se pueden lograr contenidos de níquel arbitrarios para el catalizador. Por lo general, los contenidos en níquel para los catalizadores de soporte se encuentran en la zona entre un 15 y 64 %. Para la realización del procedimiento según la presente invención, para la metanización de gases que contienen óxido de carbono e hidrógeno se pueden emplear aquellos catalizadores de soporte con contenidos en níquel inferiores a un 64%.

20. Como explicación de la especial actividad del cataliza



Como explicación de la especial actividad del catalizador obtenido del precursor del catalizador $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por secado, calcinación y reducción se puede considerar que después de la puesta en servicio del catalizador se

5. 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 , que después de la calcinación y de la reducción a continuación del catalizador está capacitada para la formación de es-

10. pinel. Esto es muy sorprendente, ya que la formación de espinel, por lo general, sólo se presenta a temperaturas superiores a los 1000°C .

En la publicación de la solicitud de patente alemana 1 542 505 se describen catalizadores de impregnación de níquel

15. 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 espinel de níquel.

Para la formación del espinel se emplean, en ámbos casos, temperaturas de reacción de unos 1400 o 1450°C . Estos

20. catalizadores de níquel altamente sinterizados a base de espinel son especialmente adecuados para las disociaciones efectuadas 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

25. 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

30.



- a estas temperaturas es, según la demostración de este ejemplo, desventajoso para el empleo del catalizador según la presente invención, ya que el catalizador, después de tiempos de servicio relativamente cortos, muestra una actividad insuficiente y se observa el paso de bencina.
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.
10. En los ejemplos 6 y 7 se describe su aplicación para la disociación de hidrocarburos y el tratamiento ulterior de los gases ricos para la obtención de metano.
15. Los ensayos C y D en el ejemplo 8 muestran que los catalizadores según la presente invención son en todos los aspectos superiores a los contactos alcalizados del actual estado de la técnica según DAS 1 227 603. Es de destacar especialmente la mayor carga a que se pueden someter y la mayor actividad de los catalizadores según la presente invención en comparación con los catalizadores de níquel aloalizados según el actual estado de la técnica. En la aplicación 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 bajo interconexión de un lavado de CO₂, se pueden transformar en gases que pueden servir como gases de intercambio para el gas natural y
20. que muestran la especificación exigida de estos gases (CH₄
- 25.
- 30.

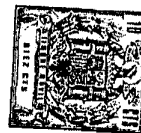


99 %, suma $H_2 + CO$ max. 0,1 %).

5. En la realización del procedimiento según la presente invención 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 $100^{\circ}C$, por ejemplo, a temperaturas en la zona entre 20 y $80^{\circ}C$.
10. 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
15. 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 $300^{\circ}C$ en el
20. 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
25. bajo la ausencia del agua tienden a coquizar.
30. 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,

4.16287

- 17 -



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.

5.

Ejemplo 1

Catalizador A

Para la precipitación del precursor del catalizador $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se prepararon las siguientes soluciones 2 molares:

10.

Solución 1: 3,345 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

0,588 kg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

1,722 kg de $\text{I}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

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

15.

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

20.

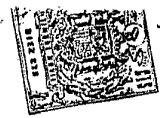
En una caldera provista de agitador se presentaron 2 litros de agua y se calentó a 60°C . En este contenido se sumergió un electrodo de vidrio para medir el pH en forma continua. Mediante adición de la solución 2 se ajustó el pH a 9,5.

25.

El compuesto arriba mencionado se precipitó bajo las condiciones antes indicadas (temperatura constante y pH constante) mediante la reunión continua de la solución 1 y la solución 2 bajo fuerte agitación. El precipitado se siguió agitando aún durante 45 minutos a 60°C , a continuación se separó por filtración y cuidadosamente se lavó hasta estar libre de álcali. El precipitado purificado, parcialmente amorfo, se suspendió en 14 litros de agua y a 60°C se agitó durante 4

30.

horas. Durante este tiempo se completó la formación del com-



5. puesto $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Después de separar por filtración se secó el producto durante 15 horas a 95°C y a continuación se calcinó durante 4 horas a 400°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.

10. Ejemplo 2

Catalizador B

Para la obtención de $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ como precursor del catalizador se prepararon las siguientes soluciones 2 molares:

15. 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
- Solución 2: 2,845 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1,450 kg de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
20. se disolvieron en agua de manera que se formase una solución de 7,0 litros
- Solución 3: 1,85 kg de Na_2CO_3
se disolvieron en 9 litros de agua.

25. 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 H_2O . El contenido de la caldera se calentó a 50°C y con una solución adecuada de la solución 3 se ajustó a un pH de 10. A este pH y con la temperatura mantenida igual se precipitó magnesio como hidróxido
30. o bien carbonato mediante la reunión, en forma continua, de



416287 - 19 -

la solución 1 y 3. Después de haber vertido totalmente la solución 1 se paró el flujo de la solución 3.

5. Con una cantidad adecuada de solución 2 se ajustó ahora el pH en la caldera a 8; a este pH y con una temperatura de 50°C se reunieron la solución 2 y 3 en forma continua en el plazo de 40 minutos. Después se separó por filtración y se lavó hasta estar libre de álcali. La torta de filtración se suspendió en 12 litros de agua a 50°C y se agitó durante un periodo de tiempo largo. Por radiografía de rayos X se pudo seguir el ulterior desarrollo del compuesto $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Después de unas 4 a 5 horas había terminado la reacción, el precipitado se separó por succión, primeramente se secó 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.
- 10.
- 15.

Ejemplo 3

Catalizador C

20. Según las indicaciones en la publicación de solicitud de patente alemana se separó un precipitado partiendo de
1. 0,690 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 - 2,65 kg de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 2. 1,8 kg de K_2CO_3
 25. (3. 30 h de K_2CO_3 para la alcalización).
- Después de separar el precipitado por filtración, suspender 6 veces en caliente y alcalizar se secó a 110°C y 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
30. contacto oxidico dió la composición: 25,0 % en peso de Ni,



65,4 % en peso de Al_2O_3 , 3,05 % en peso de K.

Ejemplo 4

Catalizador D

5. Según el ejemplo 6 de DAS 1 227 603 se preparó un catalizador partiendo de
1. 3,84 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
1,65 kg de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 2. 2,88 kg de K_2CO_3 (para la precipitación)
 - (3. 20 g de K_2CO_3 para la alcalización).
10. El análisis del contacto oxidico dió la composición:
61,4 % en peso de Ni, 19,5 % en peso de Al_2O_3 , 1,31 % en peso de K.

Ejemplo 5

Catalizador E

15. Un precursor del catalizador obtenido según el ejemplo 1 se introdujo después de secar a 90 a 100°C en un horno previamente calentado a 600°C y se trató durante 12 horas a esta temperatura. La masa de tostación se mezcló con un 2 % de grafito y se prensó a píldoras de 5 x 5 mm.
20. Este catalizador se ensayó bajo las mismas condiciones y en el mismo reactor como descrito en el ejemplo 6 (primera etapa de procedimiento). Desde un principio no mostró un rendimiento del 100 %. Un balance de la nafta empleada y no reaccionada, condensado de nafta dió durante 20 horas un rendimiento integral de solo un 92 %.
- 25.

Ejemplo 6

30. En un tubo reactor de 24 mm de diámetro se introdujeron 200 cc del contacto A. El tubo reactor se calentó desde fuera por un bloque de aluminio. Después de la reducción del catalizador a 450°C y 16 atmósferas absolutas de presión de

416287

- 21 -



- hidrógeno se evaporó una nafta desulfurada (peso específico: $0,727 \text{ g/cm}^3$; margen de ebullición: 80 a 155°C , contenido en S: inferior a $0,5 \text{ ppm}$) bajo adición de 2 kg de agua por cada kg de nafta y bajo una presión de 30 atmósferas absolutas se condujo con una temperatura de entrada de 300°C y una carga de 2 kg de nafta por litro de catalizador y hora a través del lecho del catalizador. La temperatura del bloque de aluminio que le rodea se mantuvo durante la reacción a 350°C . Los gases de reacción salieron con una temperatura de 412°C de la capa del catalizador. Después de enfriar los gases de disociación a temperaturas entre 20 y 100°C se condensó el agua sin reaccionar ($0,528 \text{ kg/h}$); se obtuvieron 672 litros normales/hora de un gas seco, que tenía la siguiente composición (todas las indicaciones en % en volumen): $69,9 \text{ CH}_4$, $6,3 \text{ H}_2$, $0,1 \text{ CO}$, $23,7 \text{ CO}_2$.

Para la segunda reacción del gas de disociación, prácticamente libre de agua, se habían tomado ya las medidas siguientes:

- 200 cc de catalizador A se habían introducido en un tubo reactor con un diámetro de 32 mm que estaba rodeado de un bloque de aluminio. El catalizador oxídico se había reducido a 450°C durante 20 horas a una presión de 16 atmósferas absolutas de hidrógeno.

- El gas de disociación obtenido en la primera etapa del procedimiento y secado (672 litros normales/hora) se condujo con una temperatura del bloque de aluminio de 250°C a través de la capa de catalizador. Después de enfriar los gases de disociación, que salen a una temperatura de 302°C de la capa del catalizador, se separan por condensación las reducidas cantidades del agua formada durante la metanización; se obtie



nen 628 litros normales/hora de un gas seco que tiene la siguiente composición (todas las indicaciones en % en volúmen): 76,7 CH₄, 23,3 CO₂, menos de 0,1 de CO, menos de 0,1 de H₂.

Ejemplo 7

5. 200 cc del catalizador B se redujeron en el tubo reactor descrito en el ejemplo 6 y se ensayaron bajo las siguientes condiciones: 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; H₂O/nafta = 2,0 kg/kg. Al enfriar el gas de disociación que sale a 436°C de la capa de contacto se obtuvieron por hora 685 litros normales de un gas seco y 0,53 kg de agua. La composición era (todas las indicaciones en % en volúmen) de: 67,7 de CH₄, 8,3 de H₂, 0,2 de CO y 23,8 de CO₂.
- 10.
15. Un gas seco así obtenido se puede reaccionar como descrito en el ejemplo 6 para la obtención de metano prácticamente puro en una ulterior etapa catalítica en un lecho del catalizador B ó A.
20. El catalizador de la presente invención es tan activo, que con unas cargas de gas medias de 3000 a 6000 litros de gas por litro de catalizador y hora, el contenido en níquel se puede reducir por ejemplo, a un 20 % en peso o menos, o bien emplear una longitud de capa de catalizador correspondientemente mas corta. La disminución del contenido de níquel
25. del catalizador es posible por precipitación del precursor del catalizador sobre soportes inertes, tales como óxido de aluminio, ácido silícico, silicatos naturales o sintéticos o silicatos de aluminio.
30. En su actividad para la disociación de nafta (véase el ejemplo 8) el catalizador según la presente invención es supe



- rrior tanto a los catalizadores de disociación de temperatura baja, que estan libres de álcali, como también a los que contienen álcali según el actual estado de la técnica. Lo mismo vale en forma correspondiente para el ulterior tratamiento de los gases de disociación en la metanización. Para la metanización seca de los gases de disociación son sin embargo también adecuados, en principio, los catalizadores del estado de la técnica descritos en el ejemplo 8. También el catalizador de níquel libre de álcali, mencionado en la publicación de la solicitud de patente alemana P 15 45 428 sobre soporte de silicato de magnesio es adecuado para la ulterior metanización de gases ricos. Solamente se ha de seleccionar, al emplear estos catalizadores, la velocidad del gas más reducida o correspondientemente mas larga la longitud de la capa para que la menor actividad de los catalizadores del actual estado de la técnica permita una reacción a las temperaturas de calentamiento previo para los gases en la zona de temperaturas entre 200 y 300 °C.

Ejemplo 8

- Los catalizadores A, B, C y D se ensayan para comparar su actividad, bajo las siguientes condiciones:
- Tubo reactor como en el ejemplo 6 (1ª etapa de procedimiento) reducción 20 horas a 450°C y 16 atmósferas absolutas de hidrógeno; carga 5 kg de nafta (especificación, véase el ejemplo 6) por litro de catalizador y hora; H₂O/nafta 2,0 kg/kg; temperatura del calentamiento previo 380°C; bloque de aluminio 450°C; presión 30 atmósferas absolutas. Como magnitud comparativa se midió el tiempo después del cual en el gas de disociación se presentaron las primeras cantidades de hidrocarburos más elevados sin reaccionar. Se obtuvo el cuadro



siguiente:

Catali- zador	Contacto oxidico % en peso de Ni	Contacto oxí- dico, % en pe so de K sin Na	1 ^{er} peso de naf- ta después de horas
5. A	54,3	0,001	196
B	55,3	0,003	164
C	25,0	3,05	desde el princi pio
D	61,4	1,31	89

- N O T A -

10. 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
15. el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 27 de junio de 1972, bajo el número P 22 31 317.3, 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
20. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GASES METANOSOS; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de gases metanosos mediante disociación de vapor de hidrocarburo con 2 a 30 átomos de carbono, o de sus mezclas, con catalizadores de níquel bajo presión más elevada, y tratamiento ulterior de los gases de disociación que contienen óxido de carbono, hidrógeno, metano y vapor de agua, caracterizado porque en una primera etapa se conducen hidrocarburos en forma de vapor, o sus
30. mezclas, junto con vapor de agua bajo presión más elevada y a

416287

- 25 -



5. temperaturas de como mínimo 250°C, a través del lecho de un catalizador de níquel prácticamente libre de álcali, el cual se produce a partir de $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa que se seca, se calcina y se reduce en una corriente de hidrógeno, y en una segunda etapa se someten los gases de disociación a una acción catalítica conduciéndolos sobre catalizadores de disociación de baja temperatura, que contienen níquel.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lecho del catalizador se mantiene, por el calor de reacción que se libera, en la zona de temperaturas entre 300 y 400°C.

15. 3ª.- Procedimiento para la obtención de gases metanosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

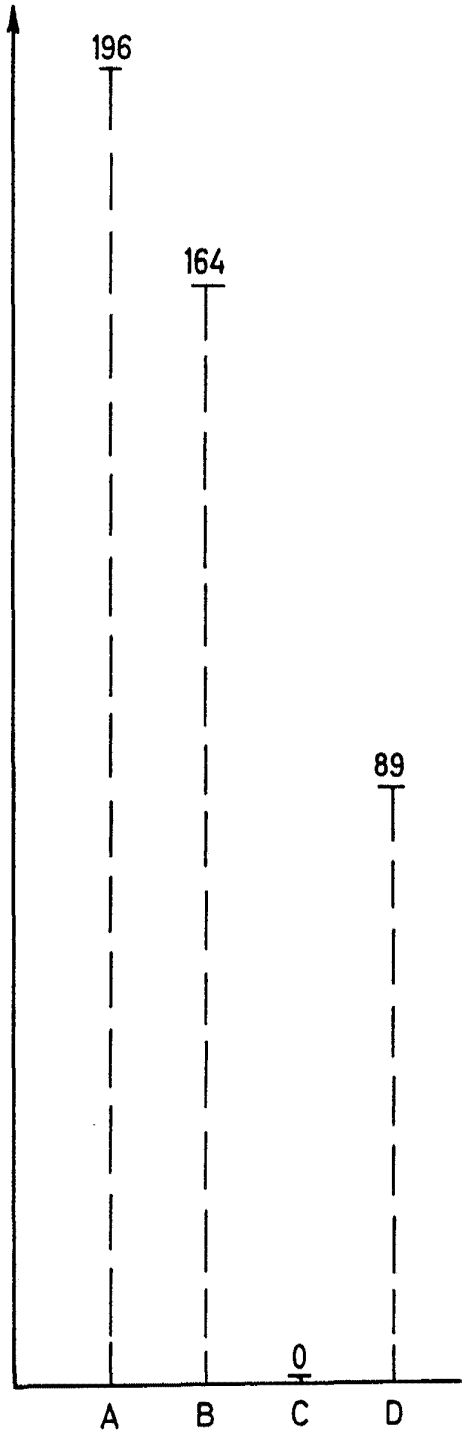
Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 26 FEB. 1974

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

L. GARCÍA ACELLO Y MOJET
p. p. Firmado: L. García Fernández

3237



1914

26 FEB. 1914

Y MODET
Comandez