

F.C. 12-6-75

416288



Cl. B01J

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: O.Z. 29 250.

416288

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la metanización de monóxido de carbono.

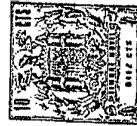
=====

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

=====

La presente invención se refiere a catalizadores que han sido obtenidos por secado, calcinación y reducción de compuestos definidos, producidos a partir de solución acuosa, los así llamados precursores del catalizador, y al empleo de estos catalizadores para

5.



la obtención de metano a partir de gases que contienen óxidos de carbono e hidrógeno.

5. 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 (asi 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".
10. Los hidrocarburos, se pueden disociar a gases ricos en metano, sin embargo, también a temperaturas mas bajas, asímismo 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 mas 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 proponen en general los catalizadores de níquel sobre soportes del actual estado de la
- 25.
- 30.

4 10 200

- 3 -



- técnica. Se ha demostrado, sin embargo, que los catalizadores de níquel conocidos para la disociación de vapor a temperatura 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, 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 de catalizador y hora (véanse los ensayos nº 3 y 4 de la solicitud de patente alemana P 22 31 367.3)
10. 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 de la patente británica 820 257 (el objeto de ésta es equivalente al de DAS 1 180 481), es relativamente corta y esto, especialmente, cuando se han de disociar hidrocarburos de mas alto punto de ebullición del margen de ebullición de la bencina.
15. En esta publicación de la solicitud de patente 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 al
- 20.
- 25.
- 30.



calinos o alcalino-térreos, inclusive del magnesio.

5. 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 correcta consecuencia, también el potasio como agente de alcalización. Los resultados comparativos efectuados por el solicitante demostraron 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 tiempo se pasa la bencina (véase el ejemplo 3 loc. cit.).

10.

15. 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, ha sido propuesta, independientemente del solicitante, también en la publicación de solicitud de patente alemana 1 199 427 por la ICI.

20.

25. 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 $\frac{[H_2O]}{[C]}$).

30. Para el especialista existía, debido a las exposiciones en la publicación de solicitud de patente alemana 1 227 603,

416288

- 5 -



5. un prejuicio en emplear catalizadores de níquel libres 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.

10. El mismo prejuicio existía también para el especialista para la producción de metano prácticamente puro a partir de gases industriales, conteniendo óxidos de carbono, en una etapa de metanización, ya que era conocimiento general que los catalizadores empleados en la etapa de disociación para la obtención de gases ricos son igualmente adecuados para su aplicación en la etapa de metanización (véase sobre este particular especialmente la publicación de solicitud de patente alemana 1 645 840).

15. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden preparar catalizadores conteniendo níquel, aluminio y magnesio, que superan a los conocidos por el actual estado de la técnica (contactos alcalizados) en su aplicación para la obtención de metano practicamente puro a partir de gases industriales conteniendo óxidos de carbono e hidrógeno si en la preparación de estos catalizadores se parte de precursores del catalizador definidos producidos a partir de solución acuosa y estos, por precipitación, secado, calcinación y reducción se transforman en el catalizador propiamente dicho.

20. La presente invención se refiere por lo tanto a un catalizador que se caracteriza porque como precursor del catalizador se produce el compuesto $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$

25. a partir de solución acuosa y este compuesto, por secado en

30.



- 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
5. 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.
- El catalizador se puede emplear para la disociación a temperatura baja de hidrocarburos con un margen de ebullición entre 30 y 300°C en presencia de vapor de agua a gases
10. especialmente ricos en metano.
- 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
15. suficientemente elevada, se puede realizar adiabáticamente en un horno de cuba. Al emplear catalizadores pertenecientes al actual estado de la técnica se efectuaba este procedimiento por lo general calentando previamente los productos de partida a mas de 350°C e introduciéndolos así en el
20. 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 ahora realizar el procedimiento mencionado a unas temperaturas
25. considerablemente mas 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,
30. dentro del margen de temperaturas entre 250 y 550°C; pre-



- 446288
- ferentemente 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 hidrocarburo/vapor de agua. 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. 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.

- 5.
- 10.
- 15.
- 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.

- 20.
- La composición típica de un gas producido dentro de este margen, después del secado, se puede indicar como sigue: metano, aproximadamente un 73 %; monóxido de carbono, inferior a un 1 %; dióxido de carbono 23 %; hidrógeno 4 %; (todas las indicaciones en % en volumen).

- 25.
- Para la disociación de hidrocarburos con estos catalizadores se pueden emplear presiones en la zona entre 10 y 100 atmósferas de sobrepresión; preferentemente se seleccionan presiones en la zona entre 25 y 85 atmósferas de sobrepresión.

- 30.
- 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 cargas de 1,2 a 1,5 kg de nafta/litro de catalizador y hora.
- La carga depende naturalmente de la clase de los hidrocarburos.

416293



En la comparación de distintos catalizadores se seleccionaron cargas de 5 kg de nafta/litro de catalizador y hora (véase el ejemplo 7), para poder lograr efectos correspondientes dentro de tiempos justificables. La carga antes mencionada no tiene

- 5. 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
- 10. con final de ebullición 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.

Como materia prima para la disociación a temperatura

- 15. baja 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
- 20. 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
- 25. 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.

- 30. La materia prima deberá tener contenidos de azufre in-

416233



- feriores 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 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.
- 5.
- 10.

- La proporción en peso entre vapor y nafta deberá ascender como mínimo a 0,8. En la disociación de baja temperatura con el catalizador de la presente invención se emplean valores 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.

- Las necesidades de vapor de agua dependen de la naturaleza de la materia prima; con hidrocarburos de bajo punto de ebullición se pueden dar preferencia a valores pequeños para esta proporción, especialmente cuando se han disociar principalmente hidrocarburos parafínicos.
- 20.

- La invención se refiere además al empleo de este catalizador especial para la obtención de metano a partir de gases que contienen óxidos de carbono e hidrógeno.
- 25.

- Se refiere especialmente al empleo del catalizador para la obtención de metano por reacción de gases que contienen óxidos de carbono e hidrógeno a presiones más elevadas, y con temperaturas de calentamiento previo de los gases en la zona
- 30.



entre 200° y 300°C.

5. Como productos de partida para la metanización entran preferentemente en consideración los gases tal y como se obtienen en los procedimientos conocidos para la disociación de vapor de hidrocarburos (Procedimiento "steamreforming" y procedimiento de gas rico). Además son adecuados los gases tal y como se obtienen en las disociaciones catalíticas o no catalíticas autotérmicas de bencinas, aceites medios, o bien pesados, o en la gasificación de carbón o productos derivados del carbón.
10. El catalizador según la presente invención se puede emplear aquí tanto para la metanización húmeda como también la metanización seca. Tiene, sin embargo, preferencia la metanización seca de gases ricos, ya que de esta manera se logra en un procedimiento de en total solo dos etapas, a partir de hidrocarburos de bencina, obtener metano prácticamente puro. Los gases ricos que provienen de la disociación de nafta a baja temperatura contienen, después del secado, por lo general un 50 a 75 % de metano, un 19 a 25 % de dióxido de carbono, hasta un 16 % de hidrógeno y hasta un 5 % de monóxido de carbono.
15. Se ha demostrado ahora que estos gases se pueden conducir por encima del lecho de un catalizador de níquel, sin coquificación del catalizador, a temperaturas de calentamiento previo en la zona entre 200 y 300°C. Esto era sorprendente, ya que en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 645 840 se afirma que la metanización ulterior de gases ricos solamente se puede realizar en presencia de agua, ya que los catalizadores de níquel empleados para la metanización suelen tender a coquizar bajo ausencia de agua. Los gases empleados para la
20. metanización seca se enfrían para eliminar por condensación el
- 25.
- 30.

416258



- agua en exceso; preferentemente se enfrían los gases a temperaturas por debajo de los 100°C , por ejemplo, a temperaturas en la zona de 20 y 80°C . Para la realización de la metanización seca es decisivo que la proporción molar entre hidrógeno y monóxido de carbono no quede esencialmente por debajo del valor 3, ya que entonces existe el peligro de depositación de carbono. Esta medida no es necesaria en la así llamada metanización húmeda, tal y como se describe en las publicaciones de solicitud de patente alemanas 1 645 840 y 1 545 463.
- 5.
10. Para la metanización de los gases se pueden seleccionar cargas en la zona entre 2.000 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 3.000 y 4.000 litros normales de gas por litro de catalizador y hora.
- 15.
20. La metanización se puede efectuar con presión o a presión más elevada. Se seleccionan preferentemente aquellos márgenes de presión que se emplean para la obtención de los productos en bruto; preferentemente entran en consideración presiones en la zona entre 25 y 85 atmósferas. Las temperaturas para la realización de la metanización (en seco o en húmedo) se encuentran en la zona entre 200 y 300°C (estos datos se refieren a las temperaturas de calentamiento previo de los gases secos o húmedos).
- 25.
30. 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 precipi-



tación (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.

Vía 1ª

5. 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 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 8. La proporción molar $Me^{2+} : Me^{3+}$ en esta solución debe rá 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 (estoi-
 10. quiométricamente), lo que corresponde a una proporción atómica de Ni:Mg:Al de 5:1:2.

- 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
 20. 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 infe-
 25. riores a 0,01 %, referido al precursor del catalizador seco. Los compuestos obtenidos según la vía 1ª dieron después de se-
 car, calcinar y reducir en corriente de hidrógeno, unos catalizadores que eran superiores a aquellos según el actual esta-
 do de la técnica (véase especialmente el ejemplo 7).

- 30 Vía 2ª



- 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 transformar 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 $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CH}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.
- 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 tempera-



tura entre el secado y la ulterior calcinación en un margen determinado de 1,66 a 3,33°C/min.

5. 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.

10. 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.

15. 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 el secado de un precursor del catalizador han demostrado ser favorables 2 a 12 horas. El margen de temperaturas preferente para el secado se encuentra entre 390 y 410°C con tiempos de secado entre 3½ y 4½ horas. (En relación con ésto véase especialmente los ejemplos 1, 2 y 3).

20. 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 2 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.

25. 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. Los contenidos en níquel se encuentran para el cata-

30.



- lizador terminado en la magnitud de un 64 a 70 % en peso. Estos valores valen cuando se emplea un catalizador obtenido directamente de la etapa previa del catalizador. El precursor del catalizador se puede precipitar, sin embargo, también sobre soportes cerámicos, tales como óxido de aluminio (α , γ , δ), dióxido de titanio, ácido silícico, dióxido de circonio, óxido de magnesio, silicatos sintéticos y naturales o silicatos de aluminio, etc. De esta manera se pueden lograr contenidos de níquel arbitrarios para el catalizador terminado.
5. Por lo general se seleccionan contenidos de níquel para los catalizadores de soporte en la zona entre un 15 y 64 %.
10. El empleo del catalizador según la presente invención es industrialmente especialmente ventajoso para la producción de gases metanosos, además, para el tratamiento ulterior de los gases ricos producidos por la disociación de nafta para 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 procedimientos de metanización de varias etapas).
15. La 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 debido a 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 , que después de la calcinación y de la reducción a continuación del catalizador está capacitada para la formación
- 20.
- 25.
- 30.



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

5. 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 con
10. tactos 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 ó 1450 °C. Estos 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
15. 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 especial
20. mente el ejemplo 3, en el que un catalizador, obtenido del precursor del catalizador según el ejemplo 1 se expuso directamente a temperaturas de 600°C). Esta calcinación a temperaturas más elevadas es perjudicial para los catalizadores de la presente invención.

25. La obtención de los catalizadores según la presente invención se describe en los ejemplos 1 y 2 a continuación. En el ejemplo 5 se describe su empleo para la disociación de hidrocarburos, en el ejemplo 6 la metanización de gases ricos.

30. El ejemplo 7 muestra que los catalizadores según la presente invención son en todos los aspectos superiores a los contactos alcalizados pertenecientes al actual estado de la

416288

- 17 -



- técnica según DAS 1 227 603. Es de destacar especialmente la mayor capacidad de carga y la mayor actividad de los catalizadores de la presente invención con relación a los catalizadores de níquel alcalizados. Al emplearlos 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 gases con contenidos en metano de la magnitud de un 75 % en volúmen; en una ulterior etapa de procedimiento bajo interconexión de lavado de CO₂ 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 (CH₄ 99 %; suma H₂ + CO max. 0,1 %).

15. Ejemplo 1

Catalizador A

Para la precipitación del precursor del catalizador Ni₅MgAl₂(OH)₁₆ · CO₃ · 4 H₂O se prepararon las siguientes soluciones 2 molares:

20. Solución 1: 3,345 kg de Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O
0,588 kg de Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O
1,722 kg de Al(NO₃)₃ · 9 H₂O

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

25. Solución 2: 3,06 kg de K₂CO₃ se disolvieron en 11 litros de agua.

30. 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



4 102 90

a 9,5.

5. 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 °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 horas. Durante este tiempo se
10. completó la formación del compuesto $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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
15. 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.

Ejemplo 2

20. Catalizador B

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

25. 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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
se disolvieron en agua de manera que se formase
30. una solución de 7,0 litros



Solución 3: 1,85 kg de Na₂CO₃

se disolvieron en 9 litros de agua.

5. En una caldera provista de agitador, que se había do-
tado de un electrodo de vidrio para la medición continua del
pH, se presentaron 2,5 litros de H₂O, se calentó a 50°C y con
una solución adecuada de la solución 3 se ajustó a un pH de
10.

10. Con pH constante y con la temperatura mantenida igual
se precipitó magnesio, como hidróxido o bien carbonato, me-
diante 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.

15. 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°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 fil-
tración se suspendió en 12 litros de agua a 50°C y se agitó
20. durante un periodo de tiempo largo. Por radiografía de ra-
yos X se pudo seguir el ulterior desarrollo del compuesto
Ni₅MgAl₂(OH)₁₆ · CO₃ · 4 H₂O. Después de unas 4 a 5 horas
el precipitado se separó por succión, primeramente se secó
durante 5 horas a 95°C y después aún durante 5 horas a 110°C
25. y a continuación se calcinó durante 4 horas a 500°C calentán-
dose de la temperatura de secado a la temperatura de calcina-
ción en el plazo de 2 horas. El análisis dió un 55,3 % en pe-
so de níquel y un 0,003 % en peso de Na.

Ejemplo 3

30. Catalizador E



- Un precursor del catalizador preparado según el ejemplo 1 se calcinó después de secar en un margen de temperaturas entre 80 y 100°C directamente en un horno precalentado durante 12 horas a 600°C y con una adición de un 2 % de grafito se prensó a píldoras de 5 x 5 mm. Este catalizador se compró, después de la reducción, bajo las mismas condiciones y en el mismo reactor como descrito en el ejemplo 5. Desde un principio no mostró ningún rendimiento al 100 %. Un balance de la nafta empleada y sin reaccionar terminada de condensar dió durante 20 horas una transformación integral de solo un 92 %.

- Este resultado demuestra que las indicaciones efectuadas anteriormente de esta descripción sobre el mantenimiento de determinadas condiciones entre la etapa de secado y la etapa de calcinación son esenciales si se quieren obtener catalizadores activos.

Ejemplo 4

Catalizador C

- 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
 - (3. 30 h de K_2CO_3 para la alcalización),
- que después de separar por filtración, suspender 6 veces en caliente y alcalizar se secó a 110°C y se calcinó a 450°C. La masa de tostación se prensó 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_2O_3 , 3,05 % en peso de K.

416288

- 21 -

Catalizador D

Según las indicaciones en el ejemplo 6 de DAS 1 227603 se preparó un catalizador partiendo de

1. 3,84 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
5. 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).

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.

10.

Ejemplo 5

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 hidrógeno en el plazo de 20 horas se evaporó una nafta desulfurada (peso específico: $0,727 \text{ g/cm}^3$; margen de ebullición: 80 a 155°C), 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 a través del catalizador. La carga del catalizador ascendió a 2 kg de nafta por litro de catalizador y hora. 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 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: 69,6 % en volumen de CH_4 , 6,3 % en volumen de H_2 , 0,1 % en volumen de CO, 23,7 % en volumen de CO_2 .

15.

20.

25.

30.

200 ml del catalizador B se redujeron y se ensayaron



- bajo condiciones de ensayo algo modificadas: carga 2 kg de nafta por litro de catalizador y hora; temperatura de calentamiento previo 340°C ; bloque de aluminio: 390°C ; $\text{H}_2\text{O}/\text{nafta} = 2,0$ kg/kg. Al enfriar el gas de disociación que sale a 436°C de la capa de contacto se obtuvieron por hora 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_4 , 8,3 % en volúmen de H_2 , 0,2 % en volúmen de CO y 23,8 % en volúmen de CO_2 .

Ejemplo 6

10. 200 cc de catalizador A se introdujeron en un tubo reactor de 32 mm de diámetro que se había rodeado de una calefacción por bloque de aluminio. El catalizador se había reducido a 450°C en el transcurso de 20 horas a una presión de 16 atmósferas absolutas de hidrógeno.
15. El gas de disociación seco producido en el ejemplo 5 (672 litros normales/hora) se condujo con una temperatura de calentamiento previo de 250°C , una presión de 30 atmósferas absolutas y una temperatura del bloque de aluminio de 250°C a través de una capa del catalizador A. Después de enfriar los gases de disociación, que salen con una temperatura de 302°C de la capa de catalizador, se obtuvo una reducida cantidad de agua formada durante la metanización y 628 litros de un gas seco, que tenía la siguiente composición: 76,7 % en volumen de CH_4 , 23,3 % en volúmen de CO_2 , menos de 0,1 % en volúmen de CO , menos de 0,1 % en volúmen de H_2 .

25. Bajo las condiciones antes mencionadas se obtiene también con el catalizador B un gas conteniendo metano y CO_2 que después de retirar el CO_2 se puede emplear como gas natural sintético de tipo correcto.

43628



Ejemplo 7

5. Los catalizadores A, B, C, D se ensayaron para comparar su actividad bajo las siguientes condiciones: tubo reactor como en el ejemplo 5; reducción 20 horas a 450°C y 16 atmósferas absolutas de hidrógeno; carga 5 kg de nafta (especificación, véase ejemplo 5) por litro de catalizador y hora; H₂O/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 en horas

10. 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:

15.	Catalizador	Contacto oxidico, % en peso de Ni	Contacto oxidico % en peso de K sin Na	1 ^{er} paso de nafta después de horas
	A	54,3	0,01	196
	B	55,3	0,01	164
	C	25,0	3,05	desde el principio
	D	61,4	1,31	89

20. Los resultados se han representado en el dibujo.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 27 de junio de 1972, bajo el número P 22 31 316.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-

pe



ceden 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 METANIZACION DE MONOXIDO DE CARBONO;

5. caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la metanización de monóxido de carbono, caracterizado porque mezclas de gases que contienen monóxido de carbono se conducen sobre catalizadores de disociación de baja temperatura que contienen níquel, los cuales se producen a partir de $Ni_5MgAl_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$ en solución acuosa que se seca, se calcina y se reduce en una corriente de hidrógeno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos gases se someten, bajo presión más elevada, a un precalentamiento en la zona de entre 200 y 300°C.

3ª.- Procedimiento para la metanización de monóxido de carbono, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

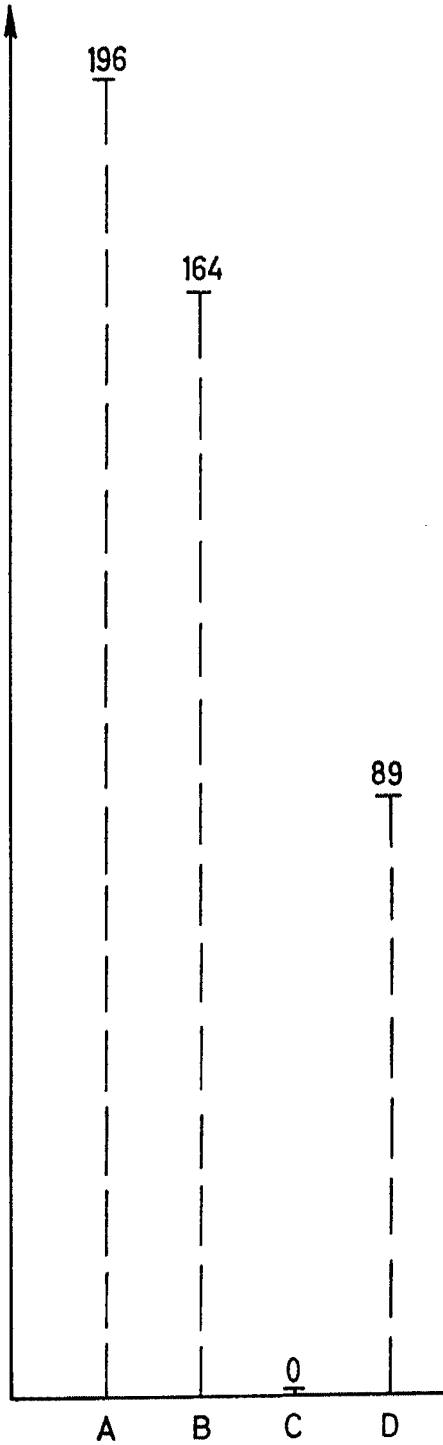
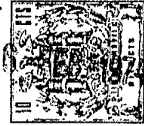
20. Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 26 FEB 1974

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signature]

[Handwritten initials]



26 FEB. 1974