

420569



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 29 520

420569

F.E. 8-10-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : B 01 J

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CATALIZADORES  
PARA LA PRODUCCION DE GASES METANOSOS.-

---

*Solicitante:* BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.-

---

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de catalizadores que se obtienen por secado, calcinación y reducción de compuestos definidos, producidos en solución acuosa, los así llamados precursores del catalizador, o por precipitación de los precursores del cata-

5.



lizador sobre soporte suspendidos en agua, así como al empleo de estos catalizadores para la obtención de gases metanosos por disociación de hidrocarburos.

5. La disociación industrial de hidrocarburos, preferentemente gaseosos, tales como, por ejemplo, metano, etano, propano, butano a gases conteniendo esencialmente monóxido de carbono e hidrógeno (así llamados gases de síntesis) con catalizadores de níquel en presencia de vapor de agua ya se conoce desde hace tiempo. Se efectúa generalmente a temperaturas entre 600 y 900°C. Esta reacción se denomina "steam reforming",
10. Los hidrocarburos se pueden disociar sin embargo también a temperaturas más bajas, asimismo con catalizadores de níquel, a gases ricos en metano. La obtención de gases ricos en metano a partir de hidrocarburos, tales como etano, propano, butano, nafta, etc., a temperaturas más bajas es, contrario al steam reforming, un proceso de desarrollo exotérmico; por esta razón esta reacción se ha de efectuar bajo una conducción adiabática del procedimiento en hornos de cuba, mientras la obtención de gases de síntesis por el steam reforming se efectúa en
15. hornos de tubo. En la publicación de solicitud de patente alemana 1.180.481 se describe que los hidrocarburos líquidos, en la zona entre 400 y 550°C, se pueden hacer reaccionar con vapor de agua, con catalizadores de níquel sobre soportes, a gases ricos en metano (con contenidos en metano superiores a
20. un 50 % después del secado), así llamados gases ricos, si se mantienen ciertas proporciones entre vapor e hidrocarburo durante la reacción.

30. Para este procedimiento se proponen, en general, catalizadores de níquel sobre soportes según el actual estado de la técnica. Se ha demostrado, sin embargo, que los cata-



5. lizadores de níquel conocidos para la disociación de vapor a altas temperaturas no son adecuados para la disociación de hidrocarburos a temperatura más baja, ya que, por lo general, muestran una actividad demasiado reducida debido a que sus soportes se calcinan en su mayor parte a las temperaturas altas, necesarias para satisfacer las necesidades del steam reforming.

10. También el catalizador libre de alcali, 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) resulta poco adecuado para el procedimiento, ya que con este catalizador no son permisibles más que cargas hasta 0,5 kg de hidrocarburo por litro de catalizador, si se quieren lograr tiempos de duración de más de 14 días. Un procedimiento de estos resulta antieconómico si no se permiten

15. cargas del catalizador de aproximadamente 1 a 1,5 kg de hidrocarburo por litro de catalizador y hora (véanse los ensayos nº 8 y 9).

20. En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.227.603 del mismo solicitante, se señala que la duración de vida del catalizador, en el procedimiento que se describe en la patente británica 820.257, que es una equivalente a la DAS 1.180.481, arriba mencionada, es relativamente corta y ésto especialmente cuando se han de disociar hidrocarburos de punto de ebullición más elevado en la zona de ebullición de

25. la bencina.

30. En la mencionada publicación 1.227.603 presenta el solicitante un catalizador de soporte de níquel que, adicionalmente al níquel y al óxido de aluminio, contiene un 0,75 a 8,6 % de óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos o alcalino-térreos, incluyendo al magnesio. En la colum-



na 2, a partir de la línea 44 y en la columna 3 hasta la línea 16, se indica que se obtienen resultados óptimos al emplear alcalis, especialmente potasio, como aditivo al catalizador. En todos los ejemplos se emplea, en consecuencia correcta, también el potasio como agente de alcalinación.

5.

La alcalinación obligatoria de los catalizadores de níquel antes de su empleo para la disociación de vapor de hidrocarburos especialmente líquidos en la zona de temperaturas entre 350 y 1000°C, esto es, tanto para el procedimiento de steam reforming propiamente dicho, como también para la obtención de gases ricos, ha sido propuesta, independientemente del solicitante antes mencionado, en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.199.427 por ICI.

10.

Conociendo el actual estado de la técnica descrito es comprensible que el especialista emplee catalizadores alcalinos para la disociación de hidrocarburos, ya que se suponía generalmente que solamente con los catalizadores de níquel alcalinos se podía mantener la disociación de carbono sobre el catalizador durante unos tiempos razonables, si la reacción se efectúa bajo condiciones económicas justificables con valores pequeños de la proporción  $[H_2O] / [C]$ . Para el especialista existía,

15.

por lo tanto, en base de las explicaciones en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.227.603, el prejuicio de no emplear catalizadores de níquel libres de alcalis para la obtención de gases ricos, ya que, por una parte, estaba demostrado el efecto promotor de los alcalis, tales como potasio, y por otra parte, con el empleo de óxido de aluminio como soporte solamente era de esperar un resultado negativo (véase el ejemplo 9 y los ensayos comparativos en el ejemplo 11 de la

20.

25.

30.

presente solicitud).



- Sorprendentemente se ha descubierta ahora que se pueden obtener catalizadores libres de alcali conteniendo níquel y óxido de aluminio, que son superiores a aquellos conocidos por el actual estado de la técnica (contactos alcalizados) en su aplicación para la obtención de gases metanosos, si para la preparación de estos catalizadores se parte de los precursores de catalizador definidos y estos mediante precipitación, secado, calcinación y reducción se transforman en el catalizador propiamente dicho.
- 5.
- La presente invención se refiere, por lo tanto, a un catalizador que se caracteriza porque como precursores del catalizador, el compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  se produce a partir de suspensión acuosa y este compuesto, por secado a temperaturas de 80 a 180°C, calcinación en la zona de temperaturas entre 350 a 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 sea efectuado con un gradiente en la zona entre 1,66°C/min y 3,33°C/min.
- 10.
- 15.
- 20.
- La invención se refiere, además, al empleo de este catalizador para la obtención 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 vapor de agua.
- 25.
- La invención se caracteriza además por el empleo del catalizador para la obtención de gases metanosos de hidrocarburos con 2 a 30 átomos de carbono o de sus mezclas, conduciéndose los hidrocarburos gaseosos y el vapor de agua bajo presión normal o presiones más elevadas con cargas de 1 a 2 kg de hidrocarburo por litro de catalizador y hora y a temperaturas
- 30.



superiores a 250°C a través del lecho del catalizador y manteniéndose el catalizador, por el calor que se libera con la reacción que se presenta, a temperaturas en la zona de 300 a 550°C.

5. Esta reacción es - como ya se ha descrito en la introducción - exotérmica y por lo tanto, cuando los participantes en la reacción se han calentado previamente a una temperatura suficientemente alta, se puede realizar adiabáticamente en un horno de cuba. Al emplear catalizadores según el actual estado de la técnica este procedimiento se efectuaba, por lo general, calentando previamente los productos de partida a temperaturas superiores a los 350°C e introduciéndolos así en el lecho del catalizador, manteniéndose el catalizador, por la reacción iniciada, a temperaturas en la zona entre 400 y unos 550°C (véase DAS 1.180.481 y DAS 1.227.603).
- 10.
15. Los catalizadores según la presente invención permiten ahora efectuar el procedimiento mencionado bajo conducción adiabática de la reacción a temperaturas más bajas. Esto significa que los hidrocarburos de partida no necesitan ser calentados tan altamente siendo suficientes, para el calentamiento previo, ya unas temperaturas de 250°C. Conduciendo la reacción en forma adiabática se puede efectuar la disociación, por lo tanto, en la zona de temperaturas entre 250 y 550°C; preferentemente se efectúa el procedimiento sin embargo en la zona de temperatura entre 300 y 450°C y especialmente en una entre
- 20.
25. 300 a 400°C. Las indicaciones efectuadas se refieren a las temperaturas de calentamiento previo de la mezcla de vapor de agua hidrocarburo. Esta es dependiente de la materia prima empleada y se puede seleccionar más baja contra menor sea el punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburo y mayor sea la proporción de parafina en esta mezcla de hidrocarburos.
- 30.



5. Como es sabido, el equilibrio de la reacción y con ello el contenido de metano en el gas depende en gran escala de la temperatura y de la presión; será mayor contra menor sea la temperatura de reacción y contra mayor se seleccione la presión. Por esta razón es ventajoso que los catalizadores según la presente invención se puedan emplear dentro de un margen de presiones de 10 a 100 atmósferas; preferentemente se emplean presiones en la zona entre 25 y 85 atmósferas.

10. Como materias primas entran en consideración los hidrocarburos con un peso molecular superior al del metano. Preferentemente se emplean mezclas de hidrocarburos con un índice de carbono medio de  $C_2$  a  $C_{30}$ , con un margen de ebullición de aproximadamente 30 a  $300^{\circ}C$ . Son especialmente adecuadas las mezclas de hidrocarburos que se componen principalmente de hidrocarburos parafínicos.

15. La proporción de los hidrocarburos parafínicos en la mezcla no deberá ser inferior a un 70 % en volumen.

20. La materia prima (nafta) se habrá de desulfurar a contenidos en azufre inferiores a 0,5 ppm, ya que los catalizadores de níquel del actual estado de la técnica, al igual que el catalizador de la presente invención, no soportan durante largo tiempo contenidos en azufre más altos. Este efecto envenenador es común en todos los catalizadores de níquel, por lo tanto el producto de partida se ha de desulfurar finamente antes de su empleo en la disociación.

25. La desulfuración pertenece al actual estado de la técnica y se efectúa generalmente con catalizadores resistentes al azufre.

30. Los catalizadores según la presente invención se pueden cargar con 1,0 a 2,5 kg de nafta/litro de catalizador y ho-



- ra; preferentemente se emplean para instalaciones industriales 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 nafta/litro de catalizador y hora (véase el ejemplo 11) para lograr efectos correspondientes dentro de tiempos justificables. La carga antes mencionada no tiene importancia alguna para la disociación industrial de hidrocarburos líquidos. El catalizador según la presente invención es sin embargo capaz de disociar fracciones de bencina con un límite de ebullición hasta 300°C con toda seguridad hasta una carga de 2 kg de nafta/litro de catalizador. En bencinas con límite de ebullición bajo se pueden emplear cargas mayores a 2. En la disociación de propano o de butano se pueden aplicar cargas hasta 3,5 kg de nafta/litro de catalizador y hora. Estas indicaciones demuestran que la carga depende del hidrocarburo empleado.
- 5.
- 10.
15. La proporción en peso entre vapor/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 a 2,0 kg de vapor por kg de nafta. La aplicación de proporciones mayores no es crítica, pero prohibitiva por razones económicas. Las necesidades de vapor de agua depende de la naturaleza de la materia prima; al emplear hidrocarburos de bajo punto de ebullición se pueden seleccionar valores inferiores para esta proporción, especialmente cuando se hayan de disociar principalmente hidrocarburos parafínicos.
- 20.
25. Para la obtención de la etapa previa del catalizador  $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 : 4 \text{H}_2\text{O}$  se emplean preferentemente soluciones acuosas 1 a 2 molares de los nitratos. El agente de precipitación (carbonato alcalino) se emplea asimismo en una cantidad 1 a 2 veces molar. Para la obtención de un precursor de catalizador de la composición arriba mencionada ha
- 30.



demostrado ser utilizable la forma siguiente:

5. La precipitación del compuesto  $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  se efectúa con carbonatos alcalinos (carbonato sódico o potásico, o mezcla de ambos) a un pH en la zona entre 6,5 y 10,5, especialmente en la zona entre 7,0 y 8,5.
10. Aquí se parte de una solución acuosa de los nitratos de los metales bi- o trivalentes que con sosa se han ajustado a un pH de 8. La proporción molecular  $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$  en esta solución deberá ser como mínimo mayor a 1, preferentemente se encontrará, sin embargo, en la zona entre 2,5 y 3,5; en especial se seleccionará para la proporción  $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$  un valor de 3:1 (estoquiométricamente).
15. El precursor del catalizador se puede precipitar a temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente se efectuará la precipitación, sin embargo, a temperaturas entre 70 y 90°C. Preferentemente se presentarán mezclas 2-molares de los nitratos y de éstas se producirán los precursores de los catalizadores con soluciones 2-molares de los carbonatos alcalinos. Del precipitado se extrae cuidadosamente, por lavado, el alcali hasta unos contenidos residuales inferiores a un 0,1 o bien inferiores a un 0,01 % referido al precursor de catalizador secado. Los compuestos obtenidos dieron, después de secar, calcinar y reducir en corriente de hidrógeno, unos catalizadores que eran superiores a los conocidos por el actual estado de la técnica (véase especialmente el ejemplo 11).
20. Igual de importante como el mantenimiento de determinadas condiciones de precipitación, tales como pH, eliminación cuidadosa del alcali 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
- 25.
- 30.



- también la velocidad de calentamiento entre la etapa de secado y la etapa de calcinación. Esencial en la presente invención es, por lo tanto, la preparación del precursor del catalizador libre de alcali individual, su secado, el aumento de temperatura definido entre el secado y la calcinación ulterior en un margen determinado de 1,66 a 3,33°C/min.
5. La reducción a continuación del catalizador se efectúa, por lo general, en corriente de hidrógeno a temperaturas entre 300 a 500°C.
10. El secado del precursor del catalizador se efectúa dentro un estrecho margen de temperatura de 80 a 180°C; teniendo especial preferencia el margen entre 90 a 120°C. El secado se puede efectuar en el aire.
15. La calcinación del precursor del catalizador secado se efectúa en la zona de temperaturas entre 300 a 550°C, preferentemente se emplea un margen de temperatura entre 340 y 460°C.
20. Entre la etapa de secado y la etapa de calcinación se deberá efectuar un calentamiento lo más rápido posible y definido. El tiempo para calentar desde la temperatura de secado preferente (90 a 120°C) a la temperatura de calcinación preferente (340 a 460°C) deberá ascender como mínimo a 1,5 horas, como máximo, sin embargo, a 3 horas. De esto se calcula un gradiente para el aumento de la temperatura entre 1,66°C/min y 3,33°C/min.
25. Los contenidos de níquel del catalizador producido directamente del precursor del catalizador naturalmente no se pueden variar entre amplios límites, ya que están fijados esencialmente por la estequiometría del precursor del catalizador.
30. Después de la reducción del catalizador los contenidos en ní-



quel se encuentran en una magnitud entre un 72 y 80 % preferentemente en un 77,5 %.

Estos valores valen cuando se emplea un catalizador producido directamente del precursor del catalizador.

5. El precursor del catalizador se puede precipitar, sin embargo, también sobre un soporte de cerámica, tal como óxido de aluminio hidratos de arcillas, (Bayerit, Böhmit, Hidrargillit o sus mezclas), dióxido de titanio, ácido silícico, dióxido de circonio, silicatos artificiales y naturales, tal como, silicato de magnesio o silicatos de aluminio.

10. El soporte se presenta aquí preferentemente como suspensión acuosa y sobre éste se precipita el precursor del catalizador. El soporte y el precipitado se separan y se sigue tratando tal y como descrito para la elaboración del precursor del catalizador.

15. Preferentemente se emplean hidratos de arcilla como soporte (véase ejemplos 2 y 3), de esta manera se pueden lograr contenidos en níquel arbitrarios para el catalizador terminado. Por lo general se seleccionan unos contenidos en níquel entre un 15 y 77,5%.

20. La aplicación del catalizador según la presente invención es, industrialmente, especialmente ventajoso en la obtención de gases metanosos, además, para el tratamiento ulterior de los gases ricos, obtenidos por disociación de nafta, con el fin de obtener gases de intercambio de gas natural (asi llamada ulterior metanización de gases ricos). El catalizador según la presente invención se puede emplear aquí con especial ventaja tanto en la etapa de disociación como también en las etapas de ulterior metanización en los procedimientos de varias etapas para la obtención de gases de inter-
- 25.
- 30.



cambio de gas natural.

La obtención de los catalizadores según la presente invención se describe con más detalle en los ejemplos 1, 2 y 3 a continuación. En el ejemplo 4 se describe su aplicación para la disociación de hidrocarburos para la obtención de gases metanosos. Los ejemplos 6 y 7 se refieren a la ulterior metanización de gases ricos en una ulterior etapa catalítica del procedimiento.

5.

En el ejemplo 5 se explica como un gas de refinería, conteniendo óxidos de carbono, se puede transformar en los catalizadores de la presente invención en un gas rico en metano.

10.

En el ejemplo 11 se compara el catalizador A según la presente invención con aquel del estado de la técnica según DAS 1.180.481 ( $H_1$  y  $H_3$ ) en su comportamiento para la obtención de gases metanosos. Estos ensayos muestran en forma expresiva que los catalizadores libres de alcali según la presente invención son considerablemente superiores en su actividad a los del actual estado de la técnica, especialmente bajo cargas elevadas, tal y como se emplean hoy día en la industria.

15.

El ejemplo 11 muestra además que el catalizador A según la presente invención también es superior en todos los demás aspectos a los contactos alcalizados del actual estado de la técnica (véase K) según DAS 1.227.603. Es de destacar especialmente la mayor capacidad de carga y la mayor duración de trabajo que esto implica en los catalizadores según la presente invención en comparación con los catalizadores de níquel alcalizados industrialmente empleados. Al emplear los catalizadores para la obtención de gases metanosos tiene esta mayor actividad del catalizador según la presente invención la ventaja de que el procedimiento se puede efectuar a temperaturas

20.

25.

30.



- más bajas, de manera que ya en una sola etapa de procedimiento se pueden lograr contenidos en metano en la zona entre un 65 y un 75 % en volumen, que entonces simplemente en una ulterior etapa catalítica del procedimiento y ulterior secado y lavado con  $\text{CO}_2$  se transforman en gases que pueden servir como gases de intercambio para gases naturales y que muestran la especificación exigida a estos gases (Suma  $\text{H}_2 + \text{CO}$  máx. 0,1 % en volumen, referido al gas después del lavado de  $\text{CO}_2$ ).
5. En la obtención de metano se pueden enfriar los gases de disociación después de la primera etapa catalítica del procedimiento a temperaturas por debajo de la temperatura de salida del reactor para expulsar por condensación el agua en exceso; preferentemente se seleccionan aquí temperaturas por debajo de  $100^\circ\text{C}$ , por ejemplo, temperaturas en la zona
10. de 20 a  $80^\circ\text{C}$  (metanización seca).
15. Sin embargo también es posible retirar de los gases de disociación, después de la primera etapa catalítica del procedimiento, el agua solo en forma parcial y hacer reaccionar los gases de disociación que aún contienen agua directamente en una segunda etapa catalítica ulterior a gases ricos en metano ("metanización húmeda", véase para esto los ejemplos 6 y 7).
20. Como productos de partida para la reacción en la segunda etapa catalítica del procedimiento se emplean gases que contienen óxidos de carbono; especialmente adecuados son
25. los gases ricos que provienen de la disociación de nafta a baja temperatura, que contienen 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. Se ha demostrado que estos gases secos se pueden introducir sin coqui-
- 30.



zación del catalizador a temperaturas de calentamiento previo en la zona entre 200 y 300°C en el lecho del catalizador de níquel. Esto resulta sorprendente ya que en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.645.840 se afirma que la ulterior metanización de gases ricos solamente se puede realizar en presencia de agua, ya que los catalizadores de níquel empleados para la metanización, bajo ausencia de agua, tienen la tendencia a coquizar.

5.

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 mayores contenidos en monóxido de carbono en los gases de disociación se seleccionan cargas más reducidas, a la inversa, con contenidos en monóxido de carbono reducidos en la materia prima se pueden ajustar cargas algo mayores. Con preferencia se emplean cargas entre 3000 y 7000 litros normales de gas por litro de catalizador y hora.

10.

15.

Ejemplo 1

Catalizador A

20.

Para la precipitación del compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$ , que sirve como precursor del catalizador, se prepararon primeramente soluciones 2-molares:

Solución 1:

25.

13,960 kg = 48 moles de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  y

6,002 kg = 16 moles de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$

se disuelven en tanta agua de manera que se forme una solución de un total de 32 litros.

Solución 2:

30.

7,635 kg = 72 moles de carbonato sódico se disuelven asimismo en agua y se completa a 36 litros.



5. En una caldera de agitación se presentan 10 litros de agua. La medición del pH durante la precipitación se efectuó con un electrodo que estaba sumergido en el agua presentada. Ambas soluciones y el agua presentada se calentaron independientemente a 80°C. Mediante adición de una cantidad adecuada de la solución 2 se ajustó en el agua presentada a un pH de 8,0.

10. Para la precipitación del compuesto de arriba se vertieron la solución 1 y la solución 2 independientemente en el agua presentada y, bajo buena agitación, se mantuvo mediante regulación de las velocidades de alimentación un pH de 7,5 a 8,0. Después de la alimentación de la solución 1 se paró la alimentación de la solución 2 y la precipitación se agitó aún durante 15 minutos a 80°C. El precipitado formado se separó por filtración y se lavó hasta estar libre de alcali.

15. El producto lavado, que en la comprobación por rayos X demostró ser una precipitación impecable de  $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  se secó a continuación durante 24 horas a 110°C, se calcinó durante 20 horas a 450°C y a continuación se comprimió con un aditivo de un 2 % de grafito a pildoras de 5 x 5 mm.

20. Analíticamente se obtuvieron los siguientes valores para los componentes (todas las indicaciones en % en peso y referido al contacto oxidico): níquel 56,8, aluminio 9,5 y sodio 0,009.

25. Ejemplo 2

Catalizador B

30. El catalizador B contiene como soporte un hidrato de arcilla. Este hidrato de arcilla se obtuvo por precipitación paralela de solución de aluminato sódico y ácido nítrico en un margen de pH de 7,5 a 8,0. El precipitado se filtró,



se lavó hasta estar libre de alcali y a continuación se secó a 200°C.

3,720 kg de este soporte se suspendieron en una caldera de agitación en 10 l de agua y se calentó a 80°C.

5. El compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4 H_2O$  se precipitó entonces sobre este soporte suspendido. Para ello se prepararon dos soluciones y se calentaron independientemente a 80°C.

Solución 1: 13,960 kg = 48 moles de  $Ni(HO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  y

6,002 kg = 16 moles de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$

10. se disolvieron en agua y la solución se completó a 32 litros.

Solución 2: 7,635 kg de sosa industrial se disolvieron en agua y se completó a 36 litros de solución.

Como descrito en el ejemplo 1 se precipitó entonces, a un pH de 7,5 - 8,0, el compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$

15. sobre el hidrato de arcilla (el soporte). El producto de la precipitación se siguió agitando aún durante 15 minutos y, después, el precipitado se separó por filtración, se lavó

hasta estar libre de alcali, se secó a 110°C y se calcinó durante 20 horas a 450°C y finalmente, después de agregar un

20. 2 % de grafito, se prensó a píldoras de 5 x 5 mm. El análisis dió los siguientes valores para la composición del contacto oxidico (todas las indicaciones en % en peso). 39,3 de níquel, 24,1 de aluminio, 0,01 de sodio.

Catalizador C

25. Se preparó como anteriormente descrito con la diferencia de que sobre 4,080 kg del soporte suspendido se precipitó el compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$  y la calcinación del precipitado secado se efectuó a 350°C. El catalizador obtenido (oxidico) tenía la siguiente composición (todas las

30. indicaciones en % en peso). 32,5 de níquel, 27,1 de aluminio



y 0,009 de sodio.

Catalizador D

5. Se preparó como el catalizador C con la diferencia de que se varió la cantidad de hidrato de arcilla presentada. Se obtuvo un contacto de soporte de la siguiente composición (todas las indicaciones en % en peso): 16,7 de níquel, 38,3 de aluminio y 0,007 de sodio.

Catalizador E

10. Se preparó como el catalizador C y D con la diferencia de que el compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$  se había precipitado sobre 6,830 kg. de hidrato de arcilla suspendida. El catalizador obtenido, referido al estado oxidico, tiene la siguiente composición (todos los datos en % en peso). 23,9 de níquel, 31,4 de aluminio y 0,01 de sodio.

15. Ejemplo 3

Catalizador F

20. Mediante precipitación en paralelo de una solución de sulfato de aluminio con amoniaco a un pH de 7,5 se preparó un soporte de hidrato de arcilla. El precipitado se filtró, se lavó hasta que el contenido en sulfato era inferior a un 0,5 % en peso y se secó a 200°C.

25. 0,135 kg de este material soporte se suspendieron en una caldera de agitación en 10 litros de agua. Como descrito en el ejemplo 2 se precipitó el compuesto  $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$  sobre el hidrato de arcilla. El precipitado se filtró, se lavó, se secó a 110°C, se calcinó durante 20 horas a 350°C y finalmente se prensó a pildoras de 5 x 5 mm. Se obtuvo un catalizador de la siguiente composición (todos los datos en % en peso). 52,4 de níquel, 12,2 de aluminio, 0,006 de sodio.



Catalizador G

5. Se preparó como el catalizador F, pero empleando 4.080 kg de hidrato de arcilla presentado. El catalizador contenía (todos los datos en % en peso y referidos al estado oxidico): 33,1 de níquel, 26,7 de aluminio y 0,008 de sodio.

Ejemplo 4

Catalizador A

10. 200 cc del catalizador A se redujeron en un tubo de reacción de 24 mm de diámetro interior, que se podía calentar desde el exterior con un bloque de aluminio, a una presión de 16 atmósferas absolutas, con hidrógeno, a 450°C.

15. Una nafta desulfurada (peso específico: 0,727 g/cm<sup>3</sup>, margen de ebullición 80 a 155°C) se evaporó 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 380°C, a través del catalizador. La carga del catalizador ascendió a 5 kg de nafta por litro de catalizador y hora. La temperatura del bloque de aluminio, que le rodea, se mantuvo a 450°C. Al enfriar el gas de disociación, que sale de la capa del catalizador con 462°C, se obtuvieron por hora 1,31 kg de agua y 1770 litros normales de un gas seco que se componía de un 65,9 % en volumen de metano, un 23,1 % en volumen de dióxido de carbono, 10,6 % en volumen de hidrógeno y 0,4 % en volumen de monóxido de carbono.

Catalizador B

30. Con el catalizador B se obtuvo, con la misma materia prima y bajo las condiciones antes mencionadas, un gas de disociación que salía con una temperatura de 470°C del lecho del catalizador. Al enfriar el gas de disociación se obtu-



vieron por hora 1,31 kg de agua y 1680 litros normales de un gas seco que se componía (todos los datos en % en volumen) de 64,8 de metano, 23,0 de dióxido de carbono, 11,7 de hidrógeno y 0,5 de monóxido de carbono.

5.

Catalizador F

El catalizador F se empleó bajo las mismas condiciones como A y B para la disociación de nafta. Al enfriar el gas de disociación, que sale a 468°C del lecho del catalizador, se obtuvieron por hora 1,30 kg de agua y 1750 litros normales de un gas seco que se componía (todos los datos en % en volumen) de 65,0 de metano, 23,1 de dióxido de carbono, 11,4 de hidrógeno y 0,5 de monóxido de carbono.

10.

Ejemplo 5

Catalizador C

15.

200 cc del catalizador C se redujeron en un tubo reactor de 24 mm de diámetro interior, que desde fuera se podía calentar con un bloque de aluminio, a una presión de 16 atmósferas absolutas, con hidrógeno, a 400°C.

20.

Un gas seco, compuesto (todos los datos en % en volumen) de 60,5 de metano, 25,9 de hidrógeno, 12,5 de dióxido de carbono y 1,1 de monóxido de carbono se tomó de un depósito a presión, se calentó y se mezcló con vapor de agua en una proporción de 1,07 moles de H<sub>2</sub>O por cada mol de gas seco.

25.

El gas húmedo, preparado de esta manera, que en su composición corresponde a un gas de disociación producido por disociación catalítica de vapor de un gas de refinería, se condujo con una carga del catalizador de 6020 litros normales de gas húmedo por litro de catalizador y hora, con una presión de 17 atmósferas absolutas y con una temperatura de entrada de 270°C a través del catalizador. La temperatura del bloque

30.



5. de aluminio circundante se mantuvo en 270°C. Al enfriar el gas húmedo que salía de la capa del catalizador a 270°C se obtuvieron por hora 0,56 litros de agua y 450 litros normales de un gas seco que se componía (todas las indicaciones en % en volumen) de 85,5 de metano, 4,3 de hidrógeno, 10,2 de dióxido de carbono y menos de un 0,05 de monóxido de carbono.

Catalizador D

10. El catalizador D se empleó bajo las mismas condiciones para la metanización ulterior de un gas de disociación de refinería, conteniendo óxidos de carbono, como descrito para el catalizador C.

15. Al enfriar el gas húmedo que sale de la capa de catalizador a 300°C se obtuvieron por hora 0,56 litros de agua y 450 litros normales de un gas seco que se componía (todas las indicaciones en % en volumen) de 84,9 de metano, 5,0 de hidrógeno, 10,1 de dióxido de carbono y menos de 0,05 de monóxido de carbono.

Ejemplo 6

20. 450 cc del catalizador A se redujeron en un tubo de reacción de 24 mm de diámetro interior, que desde fuera se podía calentar con un bloque de aluminio, a una presión de 16 atmósferas absolutas, con hidrógeno, a 450°C.

25. Una nafta desulfurada (peso específico: 0,727 g/cm<sup>3</sup>, margen de bullición 80 a 155°C) se evaporó; bajo adición de 2 kg de agua por cada kg de nafta, y bajo una presión de 30 atmósfera absolutas se condujo con una temperatura de entrada de 400°C a través del catalizador. La carga del catalizador ascendió a 0,9 kg de nafta por litro de catalizador y hora. La temperatura del bloque de aluminio circundante se mantuvo a 450°C. Al enfriar el gas de disociación que sale con
- 30.



5. 455°C de la capa de catalizador, se obtuvieron por hora 0,54 kg de agua y 700 litros normales de un gas seco que se componía (todos los datos en % en volumen) de 67,1 de metano, 22,9 de dióxido de carbono, 9,6 de hidrógeno y 0,4 de monóxido de carbono.
10. Después de trabajar durante 24 horas se conectó, a continuación del primer tubo reactor, un segundo tubo reactor, asimismo calentado desde el exterior por un bloque de aluminio, de 32 mm de diámetro interior. Este segundo tubo reactor contenía 250 cc del catalizador E que previamente se había reducido a una presión de 16 atmósferas absolutas, con hidrógeno, a 350°C. La cantidad de agua separada por condensación en el primer tubo de reacción se volvió a dosificar al segundo tubo de reacción, se evaporó y se mezcló con el
15. gas seco del primer tubo reactor. El gas húmedo obtenido de esta manera (que en su composición corresponde al gas húmedo que sale de la capa de catalizador del primer tubo de reacción) se condujo bajo una presión de 30 atmósferas absolutas con una temperatura de entrada de 270°C a través del cataliza-
20. dor E que se encuentra en el segundo tubo de reacción. La temperatura del bloque de aluminio circundante se mantuvo a 270°C. Al enfriar el gas que sale a 305°C de la capa del catalizador se obtuvieron, por hora, 0,56 kg de agua y 650 litros normales de un gas seco que se componía (todos los datos en
25. % en volumen) de 75,6 de metano, 22,8 de dióxido de carbono, 1,6 de hidrógeno y menos de 0,05 de monóxido de carbono.
30. Después de 1040 horas aún no se podía apreciar ninguna variación en la composición de los gases producidos en el primero y en el segundo tubo de reacción. Se substituyó ahora - continuando la disociación de la nafta en el primer tubo de



- reacción - el catalizador E en el segundo reactor por el catalizador D: 250 cc del catalizador D se redujeron y se emplearon durante 1090 horas bajo las mismas condiciones como anteriormente el catalizador E. Al enfriar el gas, que sale a 302°C de la capa de catalizador, se obtuvieron por hora
5. 0,56 kg de agua y 660 litros normales de un gas seco que se componía (todos los datos en % en volumen) de 74,0 de metano, 22,8 de dióxido de carbono, 3,2 de hidrógeno y menos de 0,05 de monóxido de carbono. Como la composición de los gases producidos en el primero y en el segundo de los tubos de reacción seguía sin variar, se interrumpió el ensayo después de 1220 horas.

Ejemplo 7

- 220 cc del catalizador A se redujeron como descrito en el ejemplo 6, y bajo las condiciones que, con excepción de la carga del catalizador, que ahora asciende a 2,0 kg de nafta por litro de catalizador y hora, son idénticas a las del ejemplo 6, para la disociación de nafta. Al enfriar el gas de disociación que sale con 475°C de la capa del catalizador se obtuvieron por hora 0,53 kg de agua y 710 litros normales de un gas seco que se componía (todos los datos en % en volumen) de 66,2 de metano, 22,4 de dióxido de carbono, 10,9 de hidrógeno y 0,5 de monóxido de carbono. Después de trabajar durante 24 horas se conectó detrás del primer tubo reactor un segundo tubo de reacción, con 200 cc del catalizador C. La reducción y el servicio del catalizador C se efectuó en la misma forma como se ha descrito en el ejemplo 6 para el catalizador E. Al enfriar los gases que salen de la capa de catalizador a 315°C se obtuvieron, por hora, 0,56 kg de agua y 650 litros normales de un gas seco que se componía (to-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dos los datos en % en volumen) de 75,4 de metano, 22,9 de dióxido de carbono, 3,2 de hidrógeno y menos de 0,05 de monóxido de carbono.

5. El ensayo se interrumpió después de 520 horas ya que, después de este periodo de tiempo, aún no se apreció ninguna variación en la composición de los gases obtenidos en el primero y en el segundo tubo de reacción.

Ejemplo 8

10. Los ensayos comparativos se efectuaron bajo las condiciones descritas en los ejemplos 1 y 2 de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.180.481, como sigue:

Temperatura del catalizador: 500°C

Temperatura de calentamiento previo de la mezcla: 450°C

Presión: 25 atmósferas absolutas

15. Material empleado: bencina ligera

Proporción vapor de agua/bencina: 2 kg/kg

Carga: 0,5 kg de bencina / 1 ct. h.

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 volumen de parafinas, 10 % en volumen de nafteno de anillo hexagonal y 2 % en volumen de aromatos. Como sobre la carga de los catalizadores no se indica nada en los ejemplos, se seleccionó la reducida carga de catalizador arriba indicada.

25. Se compararon tres catalizadores de níquel de la BASF, usuales en el mercado, adecuados para la disociación de vapor a alta temperatura de hidrocarburos y el catalizador (H<sub>1</sub>) especial, descrito en la publicación citada, conteniendo un 15 % de níquel. En la tabla a continuación se  
30. mencionan los contenidos en níquel, el soporte de los catali-

420569



zadores mencionados, así como sus denominaciones comerciales.

Tipo de catalizador	% en peso de níquel	Soporte
5. G 1 - 11	6	magnesita
G 1 - 21	16	caolina + óxido de magnesio + cemento de arcilla
G 1 - 40	20	óxido de magnesio + arcilla
10. H <sub>1</sub> % obtenido según DAS 1.180.481 columna 4, líneas 29 y siguientes	15	arcilla

Los ensayos se efectuaron en un tubo de reacción que en cada caso contenía 270 cm<sup>3</sup> de los catalizadores mencionados.

15. Los resultados de los ensayos se reflejan en la tabla a continuación:

Duración días	Catalizador G 1-11 % en peso de bencina sin reaccionar	Catalizador G 1 - 21 % en peso de bencina sin reaccionar	Catalizador G 1-40 % en peso de bencina sin reaccionar	H <sub>1</sub> % DAS 1.180.481 % en peso de bencina sin reaccionar
20.	100,0	100,0	96,7	100
	1 93,4	97,9	94,0	100
	2 82,0	82,6	93,1	100
	3 43,7	53,0	91,6	100
25.	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
	8 10,7	-	-	100
30.	9 -	29,9	61,0	100



Duración días	Catalizador G 1-11 % en peso de bencina sin reaccionar	Catalizador G 1 - 21 % en peso de bencina sin reaccionar	Catalizador G 1-40 % en peso de bencina sin reaccionar	H, % DAS 1.180.481 % en peso de bencina sin reaccionar
---------------	--	--	--	--

5.	10	-	-	48,2	100
	12	-	-	18,5	100
	14	-	-	0	100

Los ensayos demuestran que con los catalizadores de disociación de níquel, usuales en el mercado, no se puede realizar el procedimiento, ya que los tres catalizadores se desactivan en un plazo muy breve. El ensayo con el catalizador G 1-11 se interrumpió después de 8 días con una transformación de solamente un 11 % en peso, el del catalizador G 1 - 21 después de 9 días con una transformación del 30 % en peso. Como el ensayo con el catalizador G 1-40, después de 9 días, aún mostraba una transformación del 61 % en peso de la bencina se prolongó este ensayo durante 14 días. Después de este tiempo el catalizador estaba totalmente desactivado y ya no transformaba ninguna bencina. Esto muestra, al mismo tiempo, que no se presenta ninguna estabilización de la actividad del catalizador, sino que la disminución de la actividad continúa hasta una desactivación total del catalizador dentro de un plazo muy breve.

De estos ensayos se desprende que los catalizadores de níquel, en general, no son adecuados para el procedimiento de la publicación citada, solo el catalizador de níquel especial, preparado según DAS 1.180.481, con un soporte de arcilla puro demostro ser adecuado en escala muy reducida; el ensayo con este catalizador se prolongó asimismo a 14 días. El catalizador transformaba después de este periodo de tiempo todavía



totalmente la bencina. Con una carga industrial de 1 kg de nafta por litro de catalizador y hora, sin embargo, tampoco con este catalizador se logra ya una disociación completa de la nafta (véase sobre esto el ejemplo 9).

- 5. (Sobre la metódica de los ensayos se ha de observar que los hidrocarburos superiores se recogieron por cromatografía de gas hasta 1 ppm).

Ejemplo 9

Condiciones de ensayo:

- 10. Temperatura del catalizador (temperatura del bloque de aluminio, máx) 470°C
- Temperatura de calentamiento previo de la mezcla: 420°C
- Presión: 30 atmósferas
- Producto empleado: nafta
- 15. Proporción vapor de agua/bencina: 2 kg/kg
- Carga: 1 kg nafta/1 cat. h.

La nafta empleada tenía un peso específico de 0,729 g/cm<sup>3</sup> a 20°C y un margen de ebullición de 80 a 150°C. Contenía un 62 % en volumen de parafina, 34,5 % en volumen de naftenos y 3,5 % en volumen de aromatos.

- 20. En estos ensayos comparativos, que se efectúan en un tubo de reacción, en cada caso con 200 cc de catalizador, se han empleado temperaturas más bajas, una presión mayor una bencina del punto de ebullición más elevado y, en especial,
- 25. una mayor carga que en el ejemplo 8. Los resultados se reflejan en la tabla a continuación:



Catalizador según DAS 1.180.481	Contenido en níquel % en peso	Tiempo hasta pasar la primera bencina
------------------------------------	----------------------------------	--

5.	1 H <sub>1</sub>	15	desde un principio
	2 H <sub>2</sub>	24,9	desde un principio
	3 H <sub>3</sub>	51,2	después de 7 horas

Ejemplo 10

Catalizador I

10. Según las indicaciones en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.227.603 se preparó un catalizador por precipitación. Después de separar por filtración el precipitado, suspender 6 veces en caliente, alcalizar y secar a 110°C, se calcinó a 450°C. Después se prensó la masa de la calcinación, bajo adición de un 2 % de grafito, a tabletas de 5 x 5 mm. El análisis del contacto oxidico dió la composición (todas las indicaciones en % en peso) de 25,0 de níquel, 15. 65,4 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,05 de potasio.

Catalizador K

20. El catalizador se preparó análogo al ejemplo 6 de la publicación alemana 1.227.603. El análisis del contacto oxidico dió la composición (todas las indicaciones en % en peso), 20. 61,4 níquel, 19,5 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,31 de potasio.

Ejemplo II

Los catalizadores H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, I, K y A se comprobaron para comparar su actividad, todos ellos bajo las siguientes condiciones:

25. Los ensayos se efectuaron, en cada caso, en el mismo tubo reactor que tenía un ancho de luz de 24 mm y estaba rodeado de un bloque de aluminio. La temperatura de entrada de la mezcla de nafta-vapor ascendió a 380°C. Se empleó una nafta desulfurada con un peso específico de 0,727 g/cm<sup>3</sup> y un

30.



margen de ebullición de 80 a 155°C.

La carga del catalizador ascendió a 5 kg. de nafta por litro de catalizador y ahora con una proporción en peso de H<sub>2</sub>O/KW de 2,0 y una presión de 30 atmósferas absolutas.

5. La temperatura del bloque de aluminio circundante ascendió a 450°C.

Como magnitud comparadora de la actividad se midió el tiempo, en horas, después del cual en el gas de disociación se presentaron las primeras cantidades de hidrocarburos superiores sin reaccionar. Los resultados se reflejan en la tabla a continuación y en la figura del dibujo; donde como ordenada se seleccionó el tiempo en horas (h) y donde los catalizadores se han registrado en la abcisa.

15.	Catalizador	Contacto oxidico % en peso de níquel.	Contacto oxidico % en peso de K ó Na.	Paso de la nafta.
-----	-------------	--	--	----------------------

	H <sub>1</sub>	15,2	0,01	desde el principio
20.	H <sub>3</sub>	51,2	0,01	después de 3 horas
	I	25,0	3,05	desde el principio
	K	61,4	1,31	después de 89 h.
25.	A (Ejemplo 1)	56,8	0,009	después de 121 h.

420569

-29-



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, -
5. 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, presen-  
tada en Alemania, con fecha 15 de noviembre de 1.972, bajo -  
el número P 22 55 909.7; acogiéndose por lo tanto a los bene-  
10. ficios 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 DE OBTENCION DE CATALIZADORES -  
PARA LA PRODUCCION DE GASES METANOSOS; caracterizándose por  
15. lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de obtención de catalizadores  
para la producción de gases metanosos, a partir de hidrocar-  
buros con 2 a 30 átomos de carbono ó de sus mezclas, condu-  
ciéndose los hidrocarburos, en forma de vapor, y el vapor de  
20. agua a presión normal ó a presiones mas elevadas, bajo car-  
gas 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, a través del lecho del catalizador y el catalizador -  
se mantiene, por el calor que se libera en el desarrollo de  
25. la reacción, a temperaturas en la zona entre 300 y 500°C; ca-  
racterizado porque un compuesto precursor de fórmula  $Ni_6Al_2$   
(OH)<sub>16</sub> . CO<sub>3</sub> . 4 H<sub>2</sub>O producido en solución acuosa, se seca -  
en la zona de temperaturas entre 80 a 180°C, se calcina en -  
la zona entre 300 y 550°C y a continuación se reduce en co-  
30. rriente de hidrógeno, bajo la condición de que entre la etapa



de secado y la etapa de calcinación el aumento de la temperatura sea efectuado con un gradiente de 1,66°C/min. a 3,33°C/min.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto precursor  $Ni_6Al_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$  se precipita sobre un soporte presente en suspensión acuosa y el soporte con el precipitado se separan, tras lo cual se realizan las restantes fases anteriormente indicadas.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el precursor del catalizador se seca en la zona de temperaturas entre 90 y 120°C y se calcina en la zona de temperaturas entre 340 y 460°C.

15. 4ª.- Procedimiento de obtención de catalizadores para la producción de gases metanosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 DIC. 1973

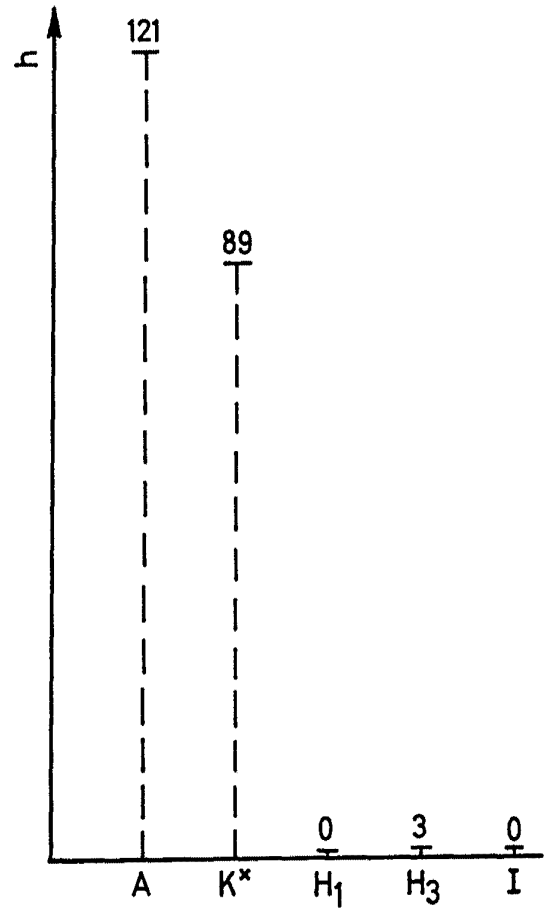
20. BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. Firmado: L. Goeta Fernández

420569



ESCALA VARIABLE



~~Madrid 20 DIC. 1973~~

BOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Goñia Fernández