



10 ES	11	46 3282	12 A1
21	22	FECHA DE PRESENTACION 17 OCT. 1977	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
39724/75	29 de septiembre de 1975	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G;C07C/B015	451.939

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA EL REFORMADO DE HIDROCARBUROS CON VAPOR DE AGUA A PRESION ELEVADA.

71 SOLICITANTE (S)	BRITISH GAS CORPORATION
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
59 Bryanston Street, Londres, W1A 2AZ, Inglaterra	
72 INVENTOR (ES)	Reginald George Sinclair Banks y Alan Williams.
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE	D. JAIME GOMEZ ACEBO

Concedida en acuerdo con los datos en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20.5" 1978

La invención se relaciona con un procedimiento de obtención de un catalizador para el reformado de hidrocarburos para preparar gases combustibles, en particular gases que contienen metano.

5 El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua se conoce ya desde hace bastantes años y fue desarrollado en primer lugar para la producción de gases ricos en hidrógeno. Tales procesos se realizaron a temperaturas elevadas, por ejemplo de unos 700<sup>o</sup>C. Los catalizadores empleados en tales procesos incluyen catalizadores a base de níquel-alúmina en los cuales la alúmina es un material refractario, resistente, puesto que el catalizador ha de ser manejado para soportar elevadas temperaturas. Con las alimentaciones ligeras, tales como metano, es posible utilizar cantidades comercialmente practi-  
10 cables de vapor de agua, a temperaturas elevadas, para evitar el problema de la deposición de carbón sobre el catalizador. Sin embargo, y puesto que se utilizaron alimentaciones más pesadas, el exceso de vapor de agua requerido para evitar la deposición de carbón hizo que el proceso fuera comercialmente menos factible con los existentes catalizadores de níquel-alúmina. Al final de los años 50, se desarrollaron catalizadores modificados y que se caracterizaban por operar de un modo eficaz con relaciones de vapor de agua a hidrocarburo significativamente  
15 más bajas que las requeridas para los existentes cataliza-  
20  
25

dores de níquel-aluminio. Estos catalizadores modifica-  
dos contenían de 0,5 a 30 % en peso del catalizador en  
metal alcalino. Dichos catalizadores se describen en las  
patentes británicas números 966.882 y 966.883 y en la con-  
5 trapartida patente USA nº 3.119.667.

Igualmente, se sabe que los gases conteniendo  
metano pueden ser producidos efectuando la reacción de  
Sabatier con gases que contienen hidrógeno y monóxido de  
carbono, pudiéndose producir gases que contienen hidróge-  
10 no y monóxido de carbono mediante el reformado a elevada  
temperatura de hidrocarburos superiores con vapor de agua.

Como gas conteniendo metano era en general ade-  
cuado el gas de ciudad de 126.000 calorías. Sin embargo,  
esta combinación de una primera etapa, la cual era endo-  
15 térmica y requería elevadas temperaturas, con una segunda  
etapa exotérmica, de temperatura mas baja, condujo a difi-  
cultades en la recuperación de calor y dificultó la conse-  
cución de una producción eficaz y económica.

En la mitad de los años 50, la técnica de pro-  
20 ducción de gas conteniendo metano experimentó un conside-  
rable avance por el proceso de gas rico catalítico o CRG.  
Este proceso consistía en una reacción de reformado con  
vapor de agua de hidrocarburos superiores sobre cataliza-  
dores de níquel-alúmina, a temperaturas mas bajas de las  
25 requeridas para la producción de hidrógeno. En adición a

las ventajas derivadas del empleo de bajas temperaturas, que favorecen la concentración aumentada de metano en el gas producto en equilibrio, las presiones empleadas permitían que los gases fueran transmitidos y distribuidos sin auxiliares de bombeo y, adicionalmente, bajo las condiciones empleadas la reacción pudo ser realizada en reactores adiabáticos. Este proceso fué descrito en primer lugar en la patente británica número 820.257. En los primeros días del proceso CRG, los catalizadores eran normalmente de un bajo contenido en níquel, por ejemplo del orden del 15 % en peso. La actividad aumentada, necesaria para la operación a baja temperatura, se consiguió coprecipitando el níquel y la alúmina. La coprecipitación de los componentes níquel y alúmina se tradujo en la producción de alúmina transicionales, catalíticamente activas, con elevadas áreas superficiales. Simultáneamente, fue posible conseguir una mejor distribución del níquel sobre el soporte. De este modo, la estructura de los catalizadores difería considerablemente de la estructura de los catalizadores propuestos con anterioridad y mas tarde para la producción de hidrógeno.

El proceso CRG ha sido desarrollado considerablemente a la vista de la necesidad de utilizar alimentaciones más pesadas y de producir un gas natural sustituto (SNG) para aumentar o reemplazar los suministros agotados

de gas natural. El desarrollo del proceso CRG básico así como de técnicas suplementarias o auxiliares, ha sido descrito, por ejemplo, en las patentes británicas números 969.637, 994.287, 1.150.066, 1.152.009, 1.155.843 y 5 1.265.481 y patentes USA números 3.410.642, 3.415.634, 3.433.609, 3.441.395, 3.459.520, 3.469.957, 3.511.624, 3.515.527, 3.625.665 y 3.642.460. Estos procesos modificados son por si mismos muy eficaces pero el factor limitativo de los mismos reside en la cuestión de mantener una 10 actividad catalítica bajo las condiciones de reformado. Bajo las condiciones del reformado a elevada temperatura, el problema principal consiste en evitar la deposición de carbon mediante cracking o de la reacción de Boudouard. Tal y como se establece en la técnica anterior, este problema 15 puede ser aliviado mediante el empleo de vapor de agua en exceso. Sin embargo, con alimentaciones más pesadas, la necesidad de vapor de agua llega a ser antieconómica y ha sido necesario utilizar catalizadores promovidos por álcalis del tipo descrito anteriormente. Con el reformado a 20 baja temperatura, un problema, asociado con el rendimiento del catalizador, reside en la pérdida de actividad debido a la deposición de sustancias poliméricas sobre la superficie del catalizador. En los primeros días del proceso CRG, la deposición de polímero no fué tan significativa a causa 25 de que se disponían de alimentaciones relativamente ligeras

y las presiones de trabajo, requeridas para la producción de gas de ciudad, eran relativamente bajas. Sin embargo, las condiciones mas recientes han hecho que el proceso de  
5           ba ser disponible para alimentaciones mas pesadas y mas aromáticas y en especial para alimentaciones distintas a las de "primera destilación". El empleo de tales alimentaciones aumenta el riesgo de formación de polímeros.

En la década de los 60 se consideraron los problemas de la deposición de polímero y, a este respecto,  
10           las patentes británicas números 969.637 y 1.150.066 se dirigieron hacia este problema. Consecuentemente, se ha propuesto incluir un compuesto de metal alcalino y/o alcalino-terreo, preferiblemente en cantidades de 0,75 a 8,6 %, para resolver el problema de la deposición de polímero. Dichas adiciones fueron propuestas para catalizadores que trabajan convencionalmente a presiones de 10 a 25 atmósferas, es decir presiones relativamente bajas en términos CRG. Se ha encontrado que aunque tales adiciones benefician la vida del catalizador en lo que se  
15           refiere a la deposición de polímero, la vida global del catalizador no es tan grande como cabría esperar. Se ha observado que la formación de polímero es una función de la temperatura y que cuanto mayores sean las temperaturas de pretratamiento térmico, mayor será la resistencia del catalizador a la desactivación por polímeros. Sin  
20  
25

embargo, y puesto que los componentes alumina del catalizador eran aluminos transicionales, el catalizador tenía una resistencia reducida al sinterizado. Por otra parte, se observó que la presencia del álcali no tenía beneficio, e incluso era perjudicial, sobre la resistencia de sinterización del catalizador, teniendo incluso un efecto dañino.

El reconocimiento de este problema y las propuestas llevadas a cabo en las formulaciones de catalizadores para satisfacer la necesidad de que dichos catalizadores tengan resistencia a la desactivación, tanto por la formación de polímeros como por el sinterizado, se describe en la patente británica número 1.150.066.

En dicha patente, se ha propuesto que el sinterizado puede ser reducido significativamente y conseguirse una resistencia adecuada a la deposición de polímero, mediante el reformado de hidrocarburos ligeros empleando un catalizador que tiene un contenido en álcali de 0,1 a 0,75 %. Se prefieren contenidos en álcali de 0,4 a 0,7% para conseguir la cantidad óptima mínima de deposición de polímero, consistente con la cantidad máxima de resistencia al sinterizado. De este modo, fué posible producir catalizadores que tenían una resistencia adecuada tanto a los polímeros como al sinterizado. Sin embargo, y puesto que la presencia de álcali tenía a la vez un

efecto beneficioso y un efecto adverso sobre el rendimiento del catalizador, fué esencial controlar cuidadosamente la temperatura de reacción en el sentido de que la temperatura, a la entrada del reactor, tenía que ser suficientemente alta para evitar las condiciones severas de formación de polímeros, y en el sentido de que la temperatura, a la salida, fuera suficientemente baja para evitar el sinterizado.

Aunque la patente británica número 1.150.066 describe una amplia gama de promotores de álcalis, es decir 0,10 a 0,75 %, y la operación a presiones de hasta 50 atmósferas, es evidente que el catalizador que exhibe el mejor rendimiento tenía contenidos en álcali de 0,4 a 0,7 % y se utilizó en las reacciones de reformado con vapor de agua a presiones comprendidas entre 10 y 25 atmósferas.

Puesto que el empleo de alimentaciones mas ligeras requirió temperaturas de entrada bajas para combatir la desactivación por polímeros, no se encontraron los problemas de sinterizado y en general resultó satisfactorio el rendimiento global. Sin embargo, cuando llegaron a utilizarse las alimentaciones mas pesadas, se necesitaron temperaturas de entrada mayores para contrarrestar la formación de polímeros, conduciendo esto a su vez a una tendencia mayor hacia el sinterizado y hacia un

rendimiento en vida del catalizador insatisfactorio. El problema de sinterizado con alimentaciones más pesadas se acentuó con las mayores presiones requeridas para la producción de SNG, favoreciendo dichas presiones elevadas la mayor formación de metano del gas producto.

5

Sorprendentemente, se ha encontrado que ciertos catalizadores de níquel-alúmina coprecipitados, tienen ventajosas características de rendimiento en el reformado con vapor de agua de hidrocarburos, particularmente alimentaciones más pesadas, a presiones mayores, por ejemplo 42 kg/cm<sup>2</sup> relativos y superiores, y que estos catalizadores son resistentes a la desactivación tanto por la formación de polímeros como por sinterizado. Estos catalizadores están caracterizados por tener poco o ningún contenido en álcali y por la relación entre los átomos de álcali, cuando están presentes. Este fenómeno observado es sorprendente a la vista de las enseñanzas de la técnica anterior. En adición, las composiciones catalíticas son nuevas puesto que las vías hasta ahora conocidas no producirían catalizadores que estuvieran de acuerdo con la presente invención.

10

15

20

Según la presente invención, se proporciona un catalizador adecuado para el reformado de hidrocarburos con vapor de agua, a presión elevada, para producir gases que contienen metano, cuyo catalizador comprende níquel-

25

-alúmina calcinados, coprecipitados, en donde el contenido en níquel oscila entre 50 y 65 % en peso con respecto al peso total de catalizador calcinado, pero sin reducir, y en donde el catalizador contiene de 0 a no mas de 0,43% de potasio y de 0 a no menos de 0,1 % de sodio y en donde el total de peso combinado de sodio y potasio no excede de 0,011 átomos-gramo/100 grs. de catalizador y en donde la relación de sodio a potasio cae dentro del area A B C D E mostrada en la figura 1 de los dibujos, y porque, a un contenido combinado en sodio y potasio de 0 a 0,01 %, la pérdida de agua (como mas adelante se define) no es superior a 11,2.

Se ha encontrado que la relación entre el níquel y la alúmina es una característica importante tanto con respecto a la actividad como a la estabilidad del catalizador. Después de la coprecipitación, parte del níquel y de la alúmina forman una estructura cristalina en la cual está incorporada agua de cristalización. La cantidad de agua de cristalización es una función de la cristalinidad del compuesto de níquel-alúmina, y, de este modo, es posible determinar el grado de cristalinidad del precursor catalítico. Suponiendo que todo el níquel y toda la alúmina se ha incorporado en una red cristalina sin distorsionar, la cantidad de agua de cristalización es de 12 % aproximadamente. Se ha encontrado que para los cataliza-

dores que contienen más de 0,05 % de potasio, el níquel y la alúmina pueden estar presentes como material totalmente cristalino y que incluso puede estar presente un exceso de níquel o alúmina. Sin embargo, para aquellos casos en donde el catalizador no contiene material alcalino, o en una cantidad muy pequeña, es esencial que al menos parte del níquel y/o alúmina no estén asociados totalmente en forma cristaliza. Esto se expresa por la pérdida de agua. De este modo, y mientras que un material totalmente cristalino tiene una pérdida de agua práctica de 12 % aproximadamente, los catalizadores, de bajo contenido en álcali y de contenido en álcali nulo, de esta invención tienen pérdidas de agua no superiores a 11,2 % y con preferencia del 9 % aproximadamente. Los catalizadores de la invención que tienen contenidos en potasio de 0,05 % aproximadamente pueden, aunque no esencialmente, exhibir valores de pérdida de agua no superiores al 11,2 %.

La relación en peso preferida de níquel a alúmina en el catalizador, oscila entre 2,8 y 3,2 Ni : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para dar un correspondiente contenido en níquel del 57 al 63 % en peso.

Los catalizadores preferidos de la invención no tienen mas de 0,4 % de potasio, por ejemplo de 0,1 a 0,4% de potasio, y más preferiblemente no deberán tener mas de 0,3 % de potasio, por ejemplo 0,2 a 0,3 %. Aunque el so-

dio puede estar convenientemente ausente del catalizador, puede ser preferible disponer de niveles de sodio de aproximadamente 0,01 %, particularmente si también esta presente potasio.

5                    Cuando están presentes sodio y potasio, a la vez, la relación de sodio a potasio, expresada como porcentaje de átomos-gramo, puede ser de:  $\frac{30 - 10 \text{ Na}}{70 - 90 \text{ K}}$ , pudiendo caer dentro de las áreas definidas por las líneas OE, EX, XY, YB, BZ, ZO, composiciones catalíticas aceptables desde un punto de vista comercial.

10

La figura 1 de los dibujos adjuntos es un gráfico de la relación preferida entre sodio y potasio. Las líneas AB, BC, CD y DE definen el límite superior.

En términos de la composición del catalizador, este último debe contener menos de 0,005 grs./átomo de sodio y no más de 0,011 grs./átomo de potasio, y los átomos-gramo totales de álcali deberán ser inferiores a 0,011 átomos-gramo/100 grs. de catalizador.

15

Como anteriormente se ha dicho, los catalizadores de la presente invención son catalizadores de níquel-alúmina coprecipitados. Las técnicas empleadas para la coprecipitación son conocidas y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas números 969.637, 1.150.066 y 1.155.843. De este modo, en términos generales, el precursor catalítico se forma añadiendo un agente precipitado a una solución mixta de sales solubles en agua de níquel y

20

25

alúmina. El precipitado mixto se lava para separar los cationes del precipitado y cualquier otro compuesto soluble en agua. Alternativamente, el precipitado se puede formar mediante una técnica de precipitación inversa en donde la solución de sal mixta de níquel-aluminio se añade a un volumen de agente precipitante.

La etapa de precipitación se puede efectuar a temperatura constante o en una gama de temperaturas descendente. Se prefiere la última vía para catalizadores que tienen una pérdida de agua de 11,2 o menos.

Para producir la solución de sal mixta, se puede emplear cualquier compuesto soluble en agua de níquel y aluminio. Sin embargo, algunas especies químicas tienen un efecto perjudicial sobre el rendimiento del catalizador. Ejemplo de tales impurezas incluyen azufre, cloro e ion cloruro. Por consiguiente, es deseable e incluso esencial no utilizar compuestos que contengan estos elementos. Se ha encontrado que los nitratos de níquel y alúmina son particularmente adecuados para utilizarse como precursores catalíticos.

Igualmente, se ha encontrado que los agentes precipitantes adecuados son compuestos solubles en agua de sodio y potasio, especialmente los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos. Sin embargo, el sodio y el potasio deben estar ausentes o presentes solamente en cantidades peque-

5 ñas y relacionadas en el catalizador final. En particular, el nivel de sodio permitido es muy pequeño y esto puede aparecer como una desventaja ya que, sobre una base comercial, los compuestos de sodio se prefieren como precipitantes ya que son más baratos que los correspondientes compuestos de potasio. Sin embargo, y cualquiera que sea el precipitante usado, es necesario lavar el precipitado para separar, en la mayor cantidad posible, los compuesto solubles en agua e incluso suponiendo que el nivel de potasio o sodio ha sido ajustado a la concentración adecuada, existirá todavía el problema de ajustar la relación Na/K.

10 En adición, se ha observado que cuando simplemente se lavan y filtran los precursores catalíticos a estos niveles muy bajos de sodio y potasio, los precursores llegan a ser muy difíciles de manejar e incluso en ocasiones imposible.

15 Se ha encontrado que los precursores de níquel-alúmina que contienen muy poca cantidad de sodio y/o potasio y producidos mediante coprecipitación utilizando precipitantes de sodio o potasio, pueden ser fácilmente manejados añadiendo deliberadamente un auxiliar de filtración que comprende carbonatos o nitratos de sodio, carbonato de potasio o amonio, de nuevo al licor de lavado utilizado para lavar el precipitado.

20

25

El nivel de auxiliar de filtración en el licor de lavado puede ser de hasta 100 ppm aproximadamente para los compuestos de sodio y potasio y de hasta 200 ppm para los compuestos de amonio. Puesto que evidentemente la adición de sales de sodio y potasio puede interferir con el control cuidadoso necesario para la ausencia de álcali o de un nivel extremadamente bajo de álcali en los catalizadores de la invención, puede ser deseable usar carbonato amónico como auxiliar de filtración.

A pesar de nuestras investigaciones, es inseguro la razón exacta por la cual se logra el efecto beneficioso de utilizar estos auxiliares de filtración. Evidentemente, no es simplemente un efecto de concentración iónica de la solución, puesto que no existiría razón alguna del pobre rendimiento de nitrato amónico que fué investigado durante nuestros experimentos, después de todo, el nitrato amónico contiene más iones, peso por peso, que los nitratos de sodio o potasio, los cuales, como se ha encontrado, son unos auxiliares de filtración eficaces.

El empleo de carbonato amónico como un auxiliar de filtración eficaz es incluso más sorprendente por otra razón. Con anterioridad, se ha evitado el empleo de sales amónicas en la producción de catalizadores a base de níquel a causa de la posibilidad de que los iones níquel y amonio reaccionarán para formar aminas de níquel solu-

bles, liberándose así níquel del catalizador durante las etapas de lavado. Como más adelante se describe, no existe señal alguna de compuestos coloreados en los filtrados, que podría esperarse en el caso de que las aminas de níquel se formaran, confirmándose esto en la determinación final del níquel del catalizador, en donde se demostró la inexistencia de una pérdida a gran escala de níquel.

Después de la etapa final de filtración, el catalizador se encuentra listo para el ajuste final del nivel de álcali, si es necesario, y para el tratamiento al objeto de alterar el grado de cristalinidad de las redes de los precursores. Para catalizadores que tienen pérdidas de agua de 11,2 o menos, es preferible que las etapas de lavado se realicen a temperaturas inferiores a 60°C.

El ajuste del nivel y relación de álcali, cuando sea necesario, se efectúa mezclando la torta húmeda del filtro, después de la filtración final, con una solución que contiene ion potasio y/o sodio en donde la concentración y relación de metal alcalino se encuentra a un nivel predeterminado.

El ajuste del grado de cristalinidad o valor de "pérdida de agua", se efectúa o bien sobre la torta húmeda del filtro, después del ajuste necesario del nivel o relación de metal alcalino, o bien por calentamiento de la masa precursora catalítica a unos 100°C en una atmósfe

ra húmeda, durante un periodo predeterminado de tiempo. A continuación, se seca rápidamente. Generalmente, para valores de pérdida de agua no superiores a 11,2, se ha encontrado que resulta satisfactorio el calentamiento durante periodos de 1 a 8 horas. Sin embargo, cuando se requiere que los catalizadores tengan un grado de cristalinidad muy bajo, se consiguen buenos resultados secando la torta húmeda del filtro rápidamente en una corriente de aire caliente, a una temperatura de 110-120°C.

5

10

El valor de la "pérdida de agua" para el catalizador, se determina midiendo la pérdida total en peso del precursor catalítico seco (como un porcentaje del peso original) entre las temperaturas de 150 a 270°C, cuando se calienta a una velocidad de 15°/minuto en una corriente seca de gas inerte, tal como aire o nitrógeno, a presión ambiente.

15

Por último, el catalizador se calcina y noduliza bajo las condiciones conocidas para los catalizadores de níquel-alúmina coprecipitados, para producir el catalizador en su forma oxidica.

20

El catalizador se transporta y carga normalmente al reactor en la forma oxidica, efectuándose in situ la reacción final del catalizador a su forma activa.

25

De este modo, y además de la nueva composición catalítica, la presente invención proporciona un nuevo

procedimiento para la fabricación de catalizadores de níquel-alúmina coprecipitados, en donde se produce una lechada mixta de compuestos insolubles en agua, precipitados, de níquel y aluminio, tras lo cual la lechada se lava y  
5 filtra una pluralidad de veces, comprendiendo el licor de lavado, al menos durante la última vez, agua y un auxiliar de filtración elegido entre unas 100 ppm de carbonato o nitrato sódico o potásico y unas 200 ppm de carbonato amónico, tras lo cual la lechada, finalmente lavada y filtrada,  
10 se seca, calcina y reduce.

Con preferencia, el catalizador es nodulizado después de la calcinación.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, el precursor catalítico se somete a calentamiento a  
15 unos 100 °C en una atmósfera húmeda, durante un periodo de 1 a 8 horas, para producir un "valor de pérdida de agua" como el anteriormente definido, inferior a 11,2, antes de la etapa de secado.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar el procedimiento de preparación de los catalizadores de la invención.  
20

#### EJEMPLO 1

(a) En 80 litros de agua desionizada se disuelven 15,9 kg de nitrato de níquel (hidratado) y 7,9 kg de nitrato de aluminio. Por separado, se disuelven 12,2 kg  
25

de carbonato sódico anhidro en 64 litros de agua desionizada. La solución de carbonato sódico se calienta a ebullición y la solución de nitrato a 93<sup>o</sup> C. La solución de carbonato se añade a la solución de nitrato lentamente, en un periodo de 45 minutos, durante cuyo tiempo la temperatura de la lechada se mantiene en 92-93<sup>o</sup> C. Al final del periodo de precipitación, la lechada se hierve suavemente durante 30 minutos. La lechada se filtra luego durante 65 minutos. La torta se lava mediante re-enlechado y lavado repetidos en el filtro (un total de 5 filtraciones), para separar el sodio. Tras la filtración final, la lechada llega a ser muy difícil de filtrar y se abandona la filtración después de 95 minutos.

Al interrumpir la filtración final, aproximadamente la mitad del volumen de la lechada permanece sin filtrar pero, en un esfuerzo para mejorar la velocidad de filtración, se interrumpe la agitación de la lechada durante la mayor parte de esta filtración de modo que se presente la sedimentación y se incremente así el contenido de sólidos de la lechada a bombear al dispositivo de filtración. De este modo, y aunque solamente se ha filtrado la mitad del volumen de la lechada, solamente permanece sin filtrar aproximadamente un tercio de la torta.

La lechada sin filtrar que permanece después de la filtración citada, se deja durante la noche y a conti-

nuación se añade a la misma 23 grs. de carbonato sódico anhidro (suficiente para dar de forma aproximada 100 ppm de sodio en la lechada). La adición de este carbonato sódico causa una mejora dramática en la velocidad de filtración y la lechada residual se filtra en unos 20 minutos. La torta de esta filtración se almacena durante 11 semanas en una bolsa sellada de plástico antes de utilizarse para preparar una lechada para el ensayo en filtros. Para producir la lechada del filtro, se completa a 70 litros, con agua desionizada, 7,2 kg de la torta. Esta lechada se emplea para los siguientes experimentos. Este filtrado de lechada tenía un contenido en sodio de 7,4 ppm.

5

10

Experimentos en hoja filtrante.

La hoja de filtro utilizada en estos experimentos consiste en un disco de composición de caucho duro, de 11 cm de diámetro y de aproximadamente 1 cm de espesor. La cara frontal del disco consiste en una serie de rebordes y canales, conduciendo los canales a una conexión de vacío central que sale de la parte posterior del disco como un conducto de 9,5 mm de diámetro exterior. La cara del disco está cubierta con una pantalla de malla de acero inoxidable para evitar que el medio filtrante (tela) sea succionado al interior de los canales.

15

20

En el primer juego de experimentos (juego 1), el medio filtrante es una tela de sarga de algodón. La te

25

la se mantiene en su sitio mediante una gran abrazadera de tubo flexible (abrazadera Jubilee) sujeta alrededor del exterior de la hoja filtro. A partir de los resultados obtenidos es evidente que las propiedades de filtración de la tela cambiaron durante el experimento, por lo cual esta disposición se utilizó solamente durante el primer juego de experimentos. En los restantes experimentos (juegos 2-4), el medio filtrante era un papel de filtro (un papel nuevo por cada ensayo). Al objeto de proporcionar un soporte para el papel de filtro, la hoja fué revestida con una tela del nylon; se eligió el nylon debido a su muy baja absorción de agua y por consiguiente estabilidad. La tela de nylon fué fijada a la hoja del filtro mediante alambres de nicromo depositados sobre la tela alrededor del borde del disco de hoja filtrante. Los alambres fueron cubiertos con una cinta aislante de PVC. Se aplicó un papel de filtro de 15 cm sobre la tela doblándose los bordes del papel de filtro sobre el borde del disco y manteniéndose en su sitio mediante una banda elástica estirada alrededor del borde del disco.

En la mayoría de los ensayos, se colocó una porción de un litro de lechada en un vaso de precipitados metálico de 19 cm de diámetro y 19 cm de altura. La sal se añadió en forma de un sólido o de una solución concentrada, mezclándose bien con la lechada. El tiempo de adición

de la sal, para llevar a cabo el ensayo de filtración, fué de 5 minutos aproximadamente. La succión para la hoja filtrante se proporciona mediante la bomba de vacío y recipientes normalmente utilizados para un filtro de vacío rotativo; la hoja de filtro se unió a uno de los recipientes mediante un tubo flexible de caucho de vacío. Debido a que el vacío cambió con la cantidad de aire que entraba a través de la hoja filtrante, se adoptó un procedimiento standard. La hoja de filtro se unió al tubo flexible de vacío y el medio filtrante se humedeció inyectándolo con agua. El vacío fué entonces sellado de la hoja mediante compresión del tubo flexible. Esto hizo que el vacío subiera en los recipientes y una vez alcanzado un vacío de 508 mm de mercurio, la hoja filtrante se colocó en la lechada y se abrió el tubo flexible. La superficie posterior del disco de hoja filtrante se situó aproximadamente a nivel con la superficie de la lechada. El tiempo de inmersión de la hoja fué exactamente de un minuto, siendo éste aproximadamente el tiempo de inmersión de uno de los sectores sobre el filtro rotativo de vacío sobre el ajuste de velocidad utilizado en la mayoría de las preparaciones. Durante la inmersión, la lechada fué suavemente agitada mediante lenta agitación de la misma con una espátula (cuchilla o paleta) con un grado de agitación proyectado para corresponder con aquél del dispositivo rotativo en vacío.

Al término de cada ensayo, se secó por succión la torta del filtro durante 2 minutos aproximadamente.

5 En el juego 1, que utiliza la tela de algodón, se aplicó una línea de aire comprimido a unos  $0,35 \text{ kg/cm}^2$  relativos a la conexión de vacío de la hoja filtrante, elevándose con ello la torta de la tela. La torta fué entonces cuidadosamente raspada en el interior de un plato de evaporación de peso conocido. La torta se secó en el  
10 horno a  $125^{\circ}\text{C}$  durante al menos dos horas. En el juego 1, la torta fué pesada antes y después del secado, para dar una pérdida de peso sobre la cifra de secado (IOD). En todos los restantes experimentos, que utilizan el papel de filtro, no se empleó la línea de aire. Al término del ensayo, la torta se seca con succión y se separa la hoja filtrante de la línea de vacío. A continuación, la torta y  
15 el papel filtrante se desprenden tirando cuidadosamente de la banda elástica sobre la parte posterior del filtro. El papel filtrante, completo con la torta, se introduce entonces en un plato de evaporación, de peso determinado,  
20 para su secado. Debido a la inseguridad del peso de un papel filtrante húmedo, no se midió, para estas muestras, ninguna pérdida con respecto a las cifras de secado.

Juego 1. Nitrato amónico.

25 Los experimentos de este juego se efectúan utilizando la tela filtrante de algodón. Las concentraciones

de sal, usadas se obtienen añadiendo cantidades pesadas de nitrato amónico a porciones de un litro de lechada. Los resultados obtenidos se ofrecen en la tabla 1. Se efectúan tres ensayos de control, sin adición de sal, los cuales se enumeran en la tabla en las posiciones que ellos ocupan en la secuencia de experimentos. Puede observarse que existe una caída muy grande en el valor de base desde 4.611 a 3.287 miligramos en el experimento y ésto casi se debe con seguridad a los cambios producidos en la tela filtrante durante el experimento, bien por bloqueo de los poros con catalizador, o bien por hinchamiento de las fibras de tela de algodón debido a la lenta absorción de agua y, por esta razón se adoptan los papeles filtrantes durante el resto de este trabajo.

T A B L A 1

Concentración sal ppm	Peso de sal mg	Rendimiento en torta seca mg	L.O.D. %
0	0	4611	71,6
20	20	4536	72,6
40	40	4499	72,1
60	60	4255	72,9
100	100	4240	72,1
150	150	4316	72,3

TABLA 1 (Continuación)

	Concentración sal ppm	Peso de sal mg	Rendimiento en torta seca mg	L.O.D. %
5	0	0	3936	72,3
	200	200	4149	72,9
	400	400	4749	71,8
	600	600	5061	71,9
	1000	1000	5075	72,1
10	0	0	3287	72,2

Juego 2. Nitrato amónico.

Estos experimentos se llevan a cabo del mismo modo que en el juego 1, excepto que en lugar de la tela de algodón se utiliza un oacel filtrante como medio. Los resultados se ofreden en la tabla 2 (juego 2). Los tres valores de control, anotados, se efectúan en las mismas posiciones que en la secuencia del juego 1, es decir, al comienzo, entre 150 y 200 ppm y al terminar; puede obser-  
 15 varse que los mismos son razonablemente constantes. Los resultados de los ensayos desde 0 a 400 ppm de nitrato amónico, se encuentran trazados en la figura 2 de los dibujos adjuntos e ilustran la cantidad de dispersión encon-  
 20 trada en estos ensayos. Los resultados completos para la gama más elevada se encuentran trazados en la figura 3 (so  
 25

bre una escala diferente) la cual compara los resultados con los juegos 3 y 4.

Juego 3. Carbonato amónico.

5 Los experimentos de este juego se llevan a cabo exactamente como con el juego 2. La sal utilizada es carbonato amónico comercial ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ). Los resultados se ofrecen en la tabla 2 (juego 3) y se encuentran trazados en la figura 3.

Juego 4. Nitrato amónico.

10 Los experimentos de este juego son como en el juego 2. Los resultados se ofrecen en la tabla 2 (juego 4) y se encuentran trazados en la figura 3.

T A B L A 2

Juego 2, Juego 3, Juego 4.

15

Concentración sal ppm	Peso sal mg	Juego 2	Juego 3	Juego 4
0	0	4660		4185
		4152		
		4242		
20	20	4469		
40	40	4003		
60	60	4536		
80	80	4182		
25	100	4405	6150	6266

TABLA 2 (Continuación)

	Concentración sal ppm	Peso sal mg	Juego 2	Juego 3	Juego 4
5	150	150	4783		
	200	200	4606	6350	6165
	300	300	5029	6591	6130
	400	400	5194	6598	6396
	500	500	5580	6745	6118
10	700	700	5922	6420	6312
	1000	1000	6007	6483	6303

La figura 3 muestra de forma clara que el carbonato amónico y el nitrato sódico son eficaces a la hora de promover la filtración a concentraciones mucho más bajas que con nitrato amónico.

El único experimento en el cual se añade carbonato sódico a la lechada residual de la preparación, demuestra muy claramente que los graves problemas de filtración encontrados cuando se lavan lechadas a muy bajos niveles de sodio, podrían ser invertidos añadiendo de nuevo iones sodio. Durante las filtraciones, se observa que el catalizador tiende a sedimentar en un cierto grado, dejando un líquido sobrenadante claro en el caso de que la lechada no se mantenga bien agitada. Sin embargo, cuando se alcanzan

el nivel mas bajo de sodio y pobres propiedades de filtración, se encuentra que, aunque la sedimentación ocurre de hecho, ya no es completa y permanece un licor sobrenadante de color lechoso. La adición de carbonato sódico clarifica el licor sobrenadante al mismo tiempo que mejora la filtración. A pequeña escala, los ensayos no cuantitativos demuestran que el licor sobrenadante se clarifica también mediante carbonato amónico y nitrato amónico, de modo que estos compuestos fueron elegidos para los ensayos con hojas. Las observaciones visuales durante todos los experimentos, tienden a confirmar esta correlación de un licor sobrenadante de características grumosas con pobres velocidades de filtración.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo se ofrece para ilustrar la preparación de catalizadores que tienen distintas cristalinidades, según se caracteriza por sus valores de pérdida de agua.

Se preparan dos soluciones acuosas, una de ellas conteniendo 15,3 % de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 7,6 % de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y la otra conteniendo 16 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ambas soluciones se llevan a ebullición y se añade la solución de carbonato a la solución de nitrato en un periodo de 45 minutos, no calentándose ninguna de las soluciones durante la adición. Después de la formación del precipitado, la le-

chada no se calienta, sino que se lava con agua desionizada y se filtra. Las etapas de lavado y filtrado se repiten durante cuatro veces más. Durante la última etapa de lavado, se añaden 200 ppm de carbonato amónico al licor de lavado.

5

La torta por último filtrada se divide entonces en muestras cada una de las cuales se introduce en un tubo de ensayo cerrado para proporcionar un espesor de torta no superior a 2-3 cm. Los tubos de ensayo se sumergen en agua hirviendo durante periodos que oscilan entre 1 u 8 horas, tras lo cual la torta húmeda se seca a una capa delgada a 110-120°C. Las muestras secas se someten entonces a análisis termogravimétrico para determinar sus cristalinidades. La figura 4 ilustra el trazado de la relación A de cresta R contra el tiempo de calentamiento a 100°C, en donde

R+ % pérdida peso de catalizador desde 150°-270° a 15°/min.

10

15

12

Los catalizadores de la presente invención tienen características ventajosas, que son sorprendentes a la vista de las enseñanzas de la técnica anterior. Los mismos tienen superiores rendimientos con respecto tanto a la estabilidad como a la actividad, en relación con los catalizadores de níquel-alúmina concencionales.

20

25

La relación entre la resistencia del cataliza-

dor al sinterizado y el nivel y relación de álcali, es extremadamente complejo. Con referencia de nuevo a la figura 1 de los dibujos, puede observarse que se obtienen características de rendimiento aceptables para niveles de potasio de aproximadamente 1 a  $9 \times 10^{-3}$  átomos-gramo por 100 grs. de catalizador, a condición de que el nivel de sodio no exceda de  $2 \times 10^{-3}$  átomos-gr./100 grs. de catalizador. En el extremo más elevado de la gama de potasio, es decir  $9 - 11 \times 10^{-3}$  átomos-gramo/100, el nivel de sodio cae correspondientemente de modo que el nivel total de álcali no supere  $11 \times 10^{-3}$  átomos-gramo/100 grs. En el extremo más bajo de la gama de potasio, es decir por debajo de  $1 \times 10^{-3}$  átomos-gramo/100 grs, se observará que el nivel de sodio puede superar  $2 \times 10^{-3}$  átomos-gramo/100 grs. y puede exceder del contenido de potasio, con la condición de que el contenido total en álcali no supere  $4,3 \times 10^{-3}$  átomos-gramo/100 grs. pudiendo ser tan bajo que no exista álcali en absoluto.

El nivel de potasio con respecto al contenido en sodio y la resistencia al sinterizado, se demuestra en la figura 5 de los dibujos. En la demostración, se ensayan con respecto al sinterizado, dos series de catalizadores. Las ordenadas, expresadas como área sinterizada, muestran el área que permanece después del sinterizado. De este modo, cuanto mayor es el valor, mayor será el área no sinteri

zada. Las abscisas expresan el contenido en potasio del catalizador. La primera serie de catalizadores contiene un nivel fijo de sodio a 0,2 % y la segunda serie no contiene sodio. Puede observarse que para los catalizadores que no contienen sodio, la resistencia al sinterizado sube con la adición de potasio hasta un máximo, cayendo rápidamente y elevándose entonces cuando la concentración de potasio cae dentro de las gamas de la técnica anterior. La presencia del máximo al nivel de potasio de 0,3 %, es sorprendente a la vista de las enseñanzas de la técnica anterior que indican la mejora esperada de 1 a 2,6 % de potasio. El gráfico ilustra también que a niveles muy bajos de potasio, la presencia de sodio tiene propiedades beneficiosas, tal y como se demuestra en la curva de sinterización para catalizadores con 0,2 % de sodio. Experimentos adicionales realizados con estos catalizadores, han demostrado otras ventajas inesperadas. Los ensayos de rendimiento realizados sobre catalizadores que no contienen sodio, han indicado que los catalizadores que contienen potasio en cantidades inferiores a 0,3 %, son mejores que aquellos que tienen cantidades correspondientes superiores a 0,3 % de potasio. La razón de esto no es del todo clara, excepto que el pobre comportamiento de los catalizadores que contienen más de 0,3 % de potasio es probablemente atribuible a la formación de corundum durante el ensayo.

Esto se demuestra en la figura 6 de los dibujos la cual indica la variación de potasio con el contenido en corundum. La presencia de cantidades incrementadas de sodio, con cantidades en aumento de potasio, aumenta la susceptibilidad de los catalizadores al sinterizado debido a la formación elevada de corundum, como se indica claramente en la figura 6. De este modo, y si bien a partir de la figura 4 parece ser que los catalizadores que tienen menos de 0,3 % pueden tener una resistencia disminuida a medida que desciende el potasio, la ausencia inesperada en la disminución de rendimiento viene asociada con la resistencia a la formación de corundum.

La presente invención proporciona además un proceso para la producción de gases que contienen metano, cuyo proceso comprende pasar el vapor de una alimentación hidrocarbonada, que tiene un punto de ebullición no superior a 350°C, y vapor de agua, sobre un catalizador según la invención, efectuándose dicha reacción a presión elevada y a una temperatura de 350 a 550°C en la entrada del catalizador, con una temperatura de salida de al menos 450°C y con preferencia de como mínimo 500°C.

La temperatura a la cual es necesario precalentar el vapor hidrocarbonado y el vapor de agua, al objeto de mantener el lecho catalítico a una temperatura dentro de la gama citada, depende de las proporciones relativas de los

- 33 -

hidrocarburos y vapor de agua y de la presión bajo la cual se lleva a cabo el proceso. Sin embargo, la temperatura de precalentamiento estará siempre por encima de 350°C, para asegurar una actividad suficiente del catalizador.

5 La presión puede ser de hasta 100 atmósferas, pero puede ser aun mayor, si así se desea. Las presiones convenientes se encuentran dentro de la gama de 45 a 100 atmósferas.

10 Al objeto de evitar la deposición de carbón sobre el catalizador, la proporción de vapor de agua con respecto al hidrocarburo, es superior a la proporción con la cual entra en la reacción. El exceso de vapor de agua requerido para esta finalidad, depende del peso molecular promedio de los hidrocarburos usados y aumenta a medida que  
15 lo hace el peso molecular. Sin embargo, el exceso no es grande y pueden emplearse dos partes en peso de vapor de agua por una parte en peso de hidrocarburo, con todas las mezclas de hidrocarburos que contienen una media de 4 a 10 átomos de carbono. Se puede emplear una proporción más  
20 grande de hasta 5 partes en peso de vapor de agua por una parte en peso de hidrocarburo y, en el caso de mezclas hidrocarbonadas que contienen una media de 4 a 7 átomos de carbono, la proporción de vapor de agua puede ser tan baja como de 1,5 partes en peso.

25 Cuanto menor sea la temperatura del lecho catalí-

5 tico mayor será el contenido en metano del gas producido y cuanto mayor sea la presión mayor será el contenido en metano. El gas producido, después de la separación de dióxido de carbono y vapor de agua del mismo, contendrá generalmente por lo menos 50 % en volumen de metano y la concentración de metano puede exceder de 80 % bajo una presión relativamente elevada, tal como 50 atmósferas.

10 La temperatura de salida será una función de la temperatura de precalentamiento para los reactantes y de la presión con la cual se lleva a cabo la reacción, así como de la alimentación y relación de vapor de agua a alimentación. De este modo, las elevadas presiones de trabajo, por ejemplo superiores a  $31,5 \text{ kg/cm}^2$  relativos y bajas relaciones de vapor de agua a alimentación, pueden causar una elevada temperatura de salida para una alimentación pesada, por ejemplo LDG 170 (nafta de SG 0,7-0,72) precalentada a 15 temperaturas relativamente bajas.

20 El proceso y catalizador de la invención están caracterizados adicionalmente porque las alimentaciones que tienen pesos moleculares más elevados que las empleadas hasta el presente, pueden ser gasificadas según esta invención.

25 Además de un proceso de gasificación en una sola etapa, la presente invención proporciona adicionalmente procesos de gasificación en etapas múltiples para la producción de gases que contienen metano. Dichos procesos se descri-

ben, por ejemplo, en las patentes USA números 3.420.642, 3.459.520, 3.511.624, 3.625.655 y 3.643.460, las cuales se incorporan aquí con fines de referencia.

5 Sin embargo, estos procesos están modificados por el empleo de catalizadores según la invención y por el hecho de que la especificación de la alimentación puede extenderse a aceites destilados de punto de ebullición mayor. El empleo de los presentes catalizadores permite la utilización de presiones elevadas, del orden de 45 a 10 100 atmósferas, al objeto de maximizar la producción de metano.

La invención proporciona por lo tanto los siguientes procesos para la gasificación de hidrocarburos al objeto de producir gases que contienen metano, en donde el término "catalizador" quiere dar a entender un catalizador según la invención.

15 1. Un proceso para la producción de gases conteniendo metano en al menos dos etapas, a partir de hidrocarburos vaporizados, predominantemente parafínicos, que comprende, en una primera etapa, pasar una mezcla de vapor de agua con parte de los hidrocarburos vaporizados, cuya mezcla se encuentra a una temperatura de al menos 350°C, a través de un lecho de catalizador, manteniéndose dicho catalizador, por la reacción, a temperaturas de 400 a 550°C, 20 y mezclar en al menos otra etapa, el producto gaseoso de 25

La primera etapa con otra parte de los hidrocarburos vaporizados y pasar la mezcla así formada a través de otro lecho de catalizador, manteniéndose dicho catalizador, por la reacción, a temperaturas de 400 a 600°C, siendo la relación del peso total de vapor de agua al peso total de los hidrocarburos superior a 1:1, por ejemplo 1,6:1.

2. Un proceso para la producción de gases conteniendo metano mediante reacción del vapor de hidrocarburos parafínicos con vapor de agua, sobre un lecho de catalizador, a una temperatura de al menos 350°C, y en donde mediante reacción en caliente se producen gases que contienen vapor de agua, que comprende reciclar una porción de los gases producto de reacción y mezclarlos con la mezcla de vapor de hidrocarburo y vapor de agua a reaccionar antes del paso de la mezcla a través del lecho de catalizador, siendo de 0,5-50 volúmenes a 1 volumen, la relación de la porción reciclada de los gases producto de reacción a los gases producto de reacción separados del sistema, manteniéndose dicho lecho a temperaturas de 400 a 600°C y no teniendo lugar prácticamente ninguna deposición de carbón en el catalizador.

3. Un proceso para producir un gas que contiene una elevada proporción de metano, a partir de una mezcla reactante que comprende metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y 30-60 % en volumen de vapor

POOR  
QUALITY

de agua, siendo la concentración de metano de al menos 25 % en volumen de la mezcla, cuyo método comprende pasar la mezcla reactante, en una primera etapa de metanación, sobre un catalizador de metanación, cuya temperatura es de 200 a 450°C, separar al menos parte del vapor de agua de la mezcla que sale de la primera etapa de metanación y enfriar la mezcla; pasar la mezcla a una segunda etapa de metanación, sobre un catalizador de metanación, cuya temperatura se encuentra dentro de una gama cuyo límite superior es inferior a la temperatura de salida de la mezcla del catalizador de metanación de la primera etapa de metanación, de modo que tenga lugar más metanación, siendo la cantidad de vapor de agua presente en cada una de las etapas al menos suficiente para evitar la deposición de carbón sobre el catalizador, y separar a continuación dióxido de carbono y cualquier vapor de agua restante de la mezcla.

4. Un proceso para la producción de un gas que contiene al menos 85 % aproximadamente en volumen de metano sobre una base seca libre de dióxido de carbono, comprendiendo dicho proceso: poner en contacto una mezcla gaseosa de entrada de agua y nafta con catalizador en una primera zona de reacción catalítica; mantener la temperatura mínima en dicha zona a un nivel de unos 400°C y la temperatura máxima a un nivel no superior a unos 800°C,

para producir un producto gaseoso intermedio que contiene al menos 10 % aproximadamente en volumen de metano, sobre una base seca, junto con hidrógeno, óxidos de carbono y agua residual; enfriándose dicho producto gaseoso intermedio a una temperatura del orden de 300 a 400°C aproximadamente, mezclándolo directamente con un refrigerante que es al menos parcialmente nafta y siendo otra porción agua, y cuyo refrigerante es al menos parcialmente un líquido; poner en contacto la mezcla gaseosa enfriada con un catalizador de reformado con vapor de agua, en una segunda zona de reacción catalítica, a temperaturas sustancialmente más bajas que las temperaturas de dicha primera zona, para producir un producto final que contiene un mayor porcentaje de metano que dicho producto gaseoso intermedio; y separar agua del producto gaseoso final. Preferiblemente, el catalizador de reformado con vapor de agua es un catalizador según la invención.

5. La invención proporciona de este modo un proceso para la producción de un gas que contiene al menos 90% en volumen de metano, sobre una base seca libre de dióxido de carbono, cuyo proceso comprende (i) precalentar a una temperatura de 400 a 500°C, una mezcla reactante de vapor de agua y vapor de una alimentación hidrocarbonada predominantemente parafínica, e introducir la mezcla precalentada en una primera zona de reacción catalítica en la cual la

mezcla reacciona en presencia de un lecho fijo de catalizador, a una temperatura de 400 a 550°C, para dar un gas que contiene metano, hidrógeno, óxidos de carbono y vapor de agua sin descomponer, enfriar dicha zona mediante un intercambiador térmico interno, manteniéndose la salida del lecho catalítico por el intercambiador térmico a una temperatura inferior a la cual la mezcla reactante se introduce en la zona; (ii) introducir el gas producto de la etapa (i) en una segunda zona de reacción catalítica, en la cual los constituyentes del gas reaccionan en presencia de un lecho fijo de un catalizador de metanación, a una temperatura de 200 a 450°C, para aumentar la concentración del metano, y enfriar dicha segunda zona mediante un intercambiador térmico interno; (iii) separar vapor de agua del gas que sale de la etapa (ii) enfriando el gas con agua; y (iv) pasar el agua que ha sido utilizada para enfriar el gas de la etapa (iii) a través del intercambiador térmico de la segunda zona de reacción catalítica, para enfriar aquella zona y convertir el agua en vapor de agua; pasar al menos parte del vapor de agua separado del intercambiador térmico de la segunda zona de reacción catalítica, a través del intercambiador térmico de la primera zona de reacción catalítica, para enfriar dicha zona, y utilizar al menos parte del vapor de agua separado del intercambiador térmico de la primera zona de reacción catalítica como vapor de agua de proceso en

el reactante.

Según otra forma de realización, los catalizadores de la invención pueden emplearse para la gasificación de hidrocarburos al objeto de producir mezclas de dióxido de carbono, mediante el proceso descrito en la patente USA  
5 número 3.441.395, la cual se incorpora aquí con fines de referencia.

6. Un proceso para la producción de gases conteniendo metano mediante reacción del vapor de hidrocarburos parafínicos con vapor de agua, cuyo proceso comprende pasar una mezcla de vapor de agua y de vapor hidrocarbonado, en una relación de al menos 0,9:0,45 kg, y a una temperatura de al menos 350°C, al interior de un lecho de catalizador, manteniéndose la temperatura máxima del lecho catalítico en un valor no superior a 600°C, con lo cual no  
10 tiene lugar prácticamente deposición de carbón sobre el catalizador, pasar la mezcla gaseosa producida en esta etapa de gasificación, a través de al menos un par de etapas de las cuales la primera comprende un precalentador  
15 externamente calentado y la segunda comprende una etapa de reformado en la cual los gases precalentados son sometidos a la acción de un catalizador de reformado a una temperatura superior a 550°C, para llevar a cabo la conversión del metano contenido en los mismos mediante reacción con vapor de agua para formar monóxido de carbono e  
20  
25

hidrógeno, con lo cual se reduce el contenido en metano de la mezcla, proporcionando el precalentador calor que es absorbido por esta reacción endotérmica.

5 Los procesos de la presente invención se pueden utilizar para gasificar toda la gama de alimentaciones hidrocarbonadas vaporizables, por ejemplo propano, butano LPG, naftas de destilado ligeras, naftas pesadas, querosenos y mezclas de los anteriores. Los catalizadores de la invención son en general adecuados para llevar a cabo procesos de gasificación conocidos pero en especial son apropiados para la gasificación de naftas pesadas y querosenos.

10 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la preparación de catalizadores de esta invención, su rendimiento en la gasificación a elevada presión de hidrocarburos para producir gas que contiene metano, y la comparación del rendimiento de los catalizadores con aquellos de la técnica anterior.

EJEMPLO 3

20 Se prepara una formulación de base catalítica, del siguiente modo:

Productos químicos usados

Los productos químicos usados son:

25	Nitrato de níquel, hidrato	31,8 kg
	Nitrato de aluminio, hidrato	15,8 kg

Carbonato sódico, anhidro 24,4 kg

Los nitratos se disuelven en 80 litros de agua y el carbonato en 64 litros. Se utiliza en todas las etapas de preparación, agua desmineralizada.

5

Precipitación

Ambas soluciones se calientan a ebullición, se interrumpe entonces el calor y se añade lentamente el nitrato al carbonato. Los tiempos de las diversas etapas se ofrecen en la tabla 3.

10

T A B L A 3

15

Temperatura precipitación (comienzo)	99°
Temperatura precipitación (final)	66°
Tiempo de precipitación	46 minutos
Tiempo desde el final de la precipitación al comienzo del calentamiento	6 minutos
Temperatura antes del calentamiento	65°
Tiempo de calentamiento	35 minutos
Punto de ebullición	101°
Ebullición durante	30 minutos
Número de lavados	5
Temperatura de la relechada	90°
Temperatura de la pulverización de agua	80-90°
Tiempo total del lavado	11 horas aproximadamente

20

**POOR  
QUALITY**

TABLA 3 (Continuación)

	Temperatura de secado (horno de campana)	110°
	Temperatura de calcinación	450°
5	Tiempo de calcinación	2 horas
	Nodulizado	3,17 x 3,17 mm

Al término de la precipitación, se separan 1,8 litros de lechada, 1 % del total, y se lava en un Buchner.

10 El resto de la lechada se agita durante unos cuantos minutos, tras lo cual se calienta a ebullición y se hierve durante 30 minutos.

Filtración y lavado

15 Después de la precipitación y ebullición, la lechada se bombea al vacío rotativo y filtro. Después de la filtración inicial, la torta se somete a cinco lavados. En cada lavado, se vuelve a enlechar con suficiente agua para preparar 180 litros de lechada. La lechada se calienta a 90° antes de la filtración, pero la temperatura se deja descender durante la filtración. En la filtración inicial  
20 y en los primeros cuatro lavados, se utilizan barras de pulverización en el filtro. A continuación se suministran con agua caliente desde un gran tanque de mezclado, manteniendo una temperatura de la barra o varilla de pulverización de aproximadamente 80-90°. Los tiempos de las etapas

de filtración se indican en la tabla 3.

Adición de potasio y secado

5 El rendimiento en torta de la filtración final es de 64,15 kg incluyendo 4,3 kg obtenidos por filtración en el filtro a través del residuo sobre un filtro Buchner. Esta torta se divide en dos porciones, cada una de ellas de 32 kg. El primer lote (3A) se mezcla con 22,5 gramos de carbonato potásico anhidro disuelto en 4,8 litros de agua. El segundo lote (b) es similar pero el contenido en 10 carbonato de potasio asciende a 61 gramos. Después del mezclado, cada porción se esparce sobre una bandeja de horno para formar una capa de 2 cm de espesor aproximadamente. Cada bandeja se seca entonces durante la noche en un horno fijado a 110° con la ventilación totalmente abierta. El 15 proceso de adición de potasio y el secado se extienden durante dos días.

El rendimiento total en torta seca es de 7 kg por cada lote.

Calcinación y Nodulación

20 Los lotes de torta seca se esparcen sobre dos bandejas de horno y a continuación se calcinan conjuntamente durante 2 horas en un horno establecido a 450° (ventilación cerrada). Cada lote proporciona 4,7 kg de catalizador calcinado. El catalizador calcinado se moltura para 25 pasar a través de un tamiz de malla 22, tras lo cual se mez

cla con 2 % de grafito y se noduliza a un tamaño de 3,17 x 3,17 mm en una máquina rotativa de nodulación.

El catalizador A tiene un contenido en sodio de 0,05 % y en potasio de 0,25 %, mientras que el catalizador B tiene un contenido en sodio de 0,03 % y en potasio de 0,62 %. Ambos catalizadores se someten a un ensayo de gaseificación en el cual se pasa una alimentación de hidrocarburo (nafta LDF 170) y vapor de agua (relación vapor de agua/nafta = 2:1) sobre cada catalizador. La mezcla de vapor de agua/nafta se precalienta a 450°C y la reacción se lleva a cabo a 42 kg/cm<sup>2</sup> relativos. El rendimiento de cada catalizador se determina por el tiempo necesario para que la zona de reacción se extienda a una distancia determinada por debajo del lecho catalítico, indicando el tiempo mas largo el mejor rendimiento. La siguiente tabla ilustra los resultados, siendo el catalizador A un catalizador de la invención, mientras que el catalizador B corresponde a uno de la técnica anterior.

	Tiempo (horas) para extender 1,05 m	
20	Catalizador A	481
	Catalizador B	145

#### EJEMPLO 4

Se prepara una lechada de catalizador coprecipitado disolviendo 31,8 kg de hidrato de nitrato de níquel y

- 46 -

5 15,8 kg de hidrato de nitrato de aluminio en 80 litros de agua desionizada, para formar una primera solución, 24,4 kg de carbonato sódico anhidro en 64 litros de agua desionizada, y añadiendo la solución de carbonato a la solución de nitrato.

10 Antes de comenzar la precipitación, la solución de carbonato se calienta a ebullición y la de nitrato a unos 93°. El carbonato se añade lentamente y a ser posible a régimen constante, a la solución de nitrato, en un periodo de 50 minutos. La temperatura de la lechada de nitrato se controla admitiendo vapor de agua a la camisa del recipiente de precipitación. Puede conseguirse un control de la temperatura bastante bueno mediante ajuste cuidadoso del flujo de vapor de agua. Durante la precipitación, la temperatura de la lechada se mantiene en 93-94°. La lechada se calienta a ebullición después de la precipitación y se hierve durante 30 minutos.

20 La filtración se efectúa empleando un filtro de vacío rotativo. Después de cada filtración, la torta se introduce en agua caliente y se vuelve a enlechar, añadiéndose suficiente agua al término para proporcionar un total de 180 litros. Esta lechada se calienta a 90° antes de bombearse al filtro para la siguiente filtración. En la filtración final, la torta se recoge en una bandeja de acero. En la filtración final, se añade carbonato amónico a

25

una concentración de 200 ppm.

En cada etapa de filtración, se toma una muestra de filtrado del punto de muestreo del filtro, analizándose estas muestras con respecto al contenido en sodio mediante fotometría a la llama.

Después de la filtración final, se obtiene una torta que pesa 48,4 kg.

Para la adición de potasio, la torta se divide en dos porciones iguales. A cada porción se añade respectivamente carbonato potásico (anhidro) en una cantidad de 20,32 gramos para formar el catalizador 4A, mientras que a la otra porción se añade en una cantidad de 60,8 gramos para formar el catalizador 4B. El carbonato potásico se añade mediante disolución en aproximadamente un litro de agua y mezclándolo con la torta para formar una pasta espesa. Las porciones de pasta se esparcen sobre una bandeja en un horno de campana para proporcionar una capa de 2-3 cm de espesor aproximadamente y se seca a 125°.

Después del secado, cada porción se calcina a 450°C durante 2 horas. El producto calcinado se tritura para pasar a través de un tamiz de malla 22, se mezcla con 2 % de grafito y se noduliza a un tamaño de 3,17 x 3,17 mm.

El contenido final en potasio para el catalizador A es de 0,21 % y para el catalizador B de 0,48 %. El contenido en sodio de ambos catalizadores es inferior al

límite detectable.

Ambos catalizadores se ensayan entonces para comparar su rendimiento. El ensayo del rendimiento se efectúa cargando el catalizador en un recipiente de reacción y pasando una mezcla de hidrocarburo y vapor de agua, en una relación de 2 : 1, utilizando nafta EDF 170. La reacción se efectúa a 45,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos y los reactivos se precalientan a 450°C en la entrada del reactor. Las características de rendimiento se muestran en la figura 7 de los dibujos, la cual es un trazado de la cantidad en porcentaje de catalizador consumido contra la alimentación gasificada. Las curvas para el catalizador de este ejemplo vienen designadas por 4A y 4B. A partir de la figura 7, será evidente que el catalizador 4A tiene características de rendimiento bastante superiores al catalizador 4B, en tanto en cuanto al término del experimento no se presenta la disgregación completa de la alimentación. El examen de ambos catalizadores después de parar el ensayo, demuestra que el catalizador 4B se ha desactivado debido a la sinterización de la masa.

EJEMPLO 5

Se utilizan las siguientes cantidades de productos químicos:

	Nitrato de níquel, hidrato	31,8 kg
25	Nitrato de aluminio, hidratado	15,8 kg

Carbonato sódico, anhidro 24,4 kg

Los nitratos se disuelven en 80 litros de agua y el carbonato en 64 litros (en todo el ejemplo se emplea agua desionizada).

5 Preparación (etapa en húmedo)

La preparación se efectúa a temperatura constante. La solución de carbonato se calienta a ebullición y la solución de nitrato a 92-93<sup>o</sup>, tras lo cual el carbonato se añade lentamente a la solución de nitrato con vigorosa  
10 agitación, en un periodo de 35 minutos. La temperatura de la solución de nitrato se monitoriza mediante una unidad termopar-digital y el suministro de vapor de agua a la camisa de vapor de agua del recipiente de preparación se  
ajusta para mantener la temperatura en una gama de 92-93<sup>o</sup>C.  
15 Al término de la precipitación, la lechada se mantiene durante unos cuantos minutos, tras lo cual se calienta a ebullición y se hierve suavemente durante 30 minutos.

Después de la ebullición, la lechada se pasa al filtro de vacío rotativo en donde se filtra y se lava en  
20 el filtro utilizando las barras de pulverización. La torta se sumerge en agua caliente y la lechada resultante se completa a 180 litros y se calienta a 90<sup>o</sup> antes de la segunda filtración. La preparación fué sometida a 6 filtraciones - una filtración inicial y 5 filtraciones de lavado  
25 en la filtración final - añadiéndose 200 ppm de carbonato

amónico al agua de lavado y desconectándose las barras de pulverización para producir una torta secada la cual se introduce en una bandeja de acero en donde se carga al interior de bolsas de plástico para su almacenamiento.

5 Elaboración del catalizador

La preparación produce 44,6 kg de torta húmeda que tiene una pérdida, tras secado, de 70,6 %, y una pérdida global, tras secado y calcinación, de 78 %. La torta húmeda se coloca en un horno de campana y se seca durante la noche a 125°. El catalizador seco se calcina a 450° durante 2 horas y se tritura entonces para que pase a través de un tamiz de malla 16. Se mezcla entonces con 2 % de grafito.

10 El lote final tiene la siguiente composición y propiedades físicas:

15	Contenido en níquel, %	56,6
	Contenido en sodio, %	sin detectar
	Contenido en potasio, %	sin detectar
	Resistencia al aplastamiento, kg	8,8
20	Densidad aparente	0,97 gm/ml

El catalizador se ensaya con respecto al rendimiento bajo las condiciones descritas en el ejemplo 4, mostrándose las características de rendimiento en la curva 5 de la figura 7. La temperatura del gas que sale del reactor, es de 515°C. El análisis del producto gaseoso demueg

25

tra que se ha alcanzado todo el equilibrio sobre el catalizador a la citada temperatura de salida.

EJEMPLO 6

5 Se prepara un precursor catalítico a partir de 31,8 kg de nitrato de níquel, 15,8 kg de nitrato de aluminio disuelto en 80 litros de agua y 24,4 kg de carbonato sódico disuelto en 64 litros, por el método descrito en el ejemplo anterior. Las condiciones específicas del proceso se resumen en la siguiente tabla:

10

T A B L A 4

	Temperatura precipitación (comienzo)	92°
	Temperatura precipitación (final)	93°
15	Tiempo de precipitación	75 minutos
	Tiempo desde el final de la precipitación al comienzo del calentamiento	5 minutos
	Temperatura antes del calentamiento	93°
	Tiempo de calentamiento	7 minutos
20	Punto de ebullición	104°
	Ebullición durante	30 minutos
	Número de lavados	5
	Temperatura de la relechada	90°
	Temperatura de la pulverización de agua	90°

TABLA 4 (Continuación)

	Temperatura de secado (horno de campana)	125°
	Temperatura de calcinación	450°
	Tiempo de calcinación	.2 horas
5	Nodulizado	3,17 x 3,17 mm

Antes de la filtración final, se añaden 100 ppm de nitrato sódico al agua de lavado como auxiliar de filtración.

10 Después de la filtración final, se mezclan 22,4 kg de la torta húmeda del filtro con 10,58 gramos de carbonato sódico anhidro disuelto en 2 litros de agua. La mezcla se seca, se calcina y se noduliza como se indica en la tabla.

15 El catalizador final tiene las siguientes propiedades químicas y físicas:

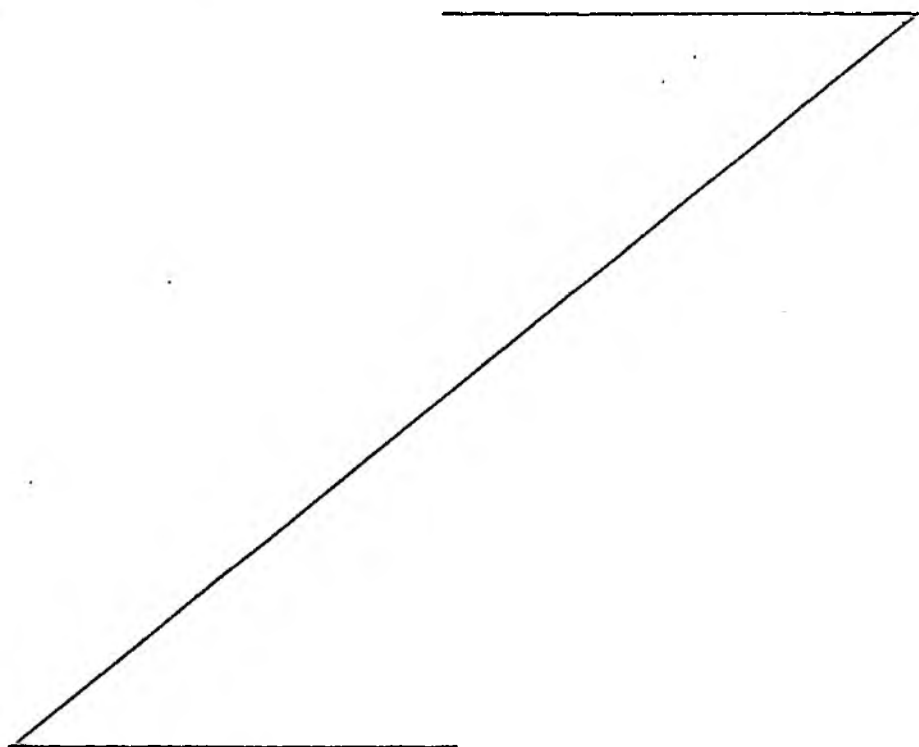
Niquel	59,7 %	Azufre	0,02 %
Sodio	0,01	Resistencia al aplastado	7,1 kg
Potasio	sin detectar	Densidad aparente	1,03

20 El catalizador se somete entonces a una etapa de gasificación en la forma descrita en los ejemplos 4 y 5. Las características de rendimiento se indican en la curva 6 de la figura 7.

El gas de salida del reactor tiene la siguiente composición:

	Húmedo (% en volumen)	Seco, CO <sub>2</sub> lavado (% en vol.)
5	CO <sub>2</sub> 12,2	1,0
	CO 0,5	1,15
	H <sub>2</sub> 7,4	17,6
	CH <sub>4</sub> 33,2	80,25
	H <sub>2</sub> O 46,7	

La temperatura de salida del gas es de 517°C.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de obtención de un catalizador para el reformado de hidrocarburos con vapor de agua a presión elevada, para producir gases que contienen metano, caracterizado porque comprende coprecipitar compuestos solubles en agua de níquel y aluminio, para producir un precipitado mixto; calcinar; y reducir el precipitado; en donde el contenido en níquel oscila entre 50 y 65% en peso con respecto al peso total de catalizador calcinado pero no reducido; y donde: 1) el catalizador contiene de 0 hasta 0,43% de potasio y de 0 hasta 0,1% de sodio; 2) los pesos totales combinados de sodio y potasio no exceden de 0,011 átomos-gramo/100 gramos de catalizador; 3) la relación de sodio a potasio, expresado como porcentaje de átomos-gramo, es de 30-10 Na/70-90K y 4) para un contenido en sodio y potasio, combinado, de 0 a 0,05% en peso del catalizador, la pérdida de agua (como anteriormente se ha definido) no es superior a 11,2.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en peso de níquel a alúmina oscila entre 2,8 y 3,2 Ni : 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de metal alcalino oscila entre 0,2 y 0,3% de potasio, siendo inferior a 0,01% de sodio.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de metal alcalino es de hasta 0,1% de sodio e inferior a 0,01% de potasio.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene menos de 0,01% de potasio y menos de 0,01% de sodio.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el valor de la pérdida de agua es de 11,2 a 9.

5

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los precipitados mixtos de compuestos in solubles en agua de níquel y aluminio se forman en una lechada y la lechada se lava y filtra una pluralidad de veces, com prendiendo el licor de lavado durante al menos la última eta pa de lavado, agua y un auxiliar de filtración seleccionado del grupo consistente en unas 100 ppm de carbonato o nitrato sódico o potásico y unas 200 ppm de carbonato amónico; secar la lechada por último filtrada para producir una torta de filtro; y calcinar a continuación la torta.

10

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador se noduliza después de la calcinación.

15

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la lechada precipitada mixta se forma añadiendo una solución acuosa de un precipitado elegido del grupo consistente de los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de potasio y sodio, a una solución acuosa de sales mixtas solubles en agua de níquel y aluminio.

20

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la lechada precipitada mixta se forma añadiendo una solución acuosa de sales mixtas solubles en agua de níquel y aluminio a una solución precipitante seleccionada del grupo consistente en soluciones acuosas de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de potasio y sodio.

25

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la precipitación se lleva a cabo a temperatura

30

constante.

12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura desciende durante el mezclado de la solución de sal de níquel-aluminio y precipitante.

5

13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la torta del filtro, antes del secado, se calienta en una atmósfera húmeda a una temperatura de unos 100°C durante 1 a 8 horas.

10

14.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la torta del filtro, antes del secado, se mezcla con solución acuosa de álcali, seleccionada del grupo consistente en soluciones acuosas de compuestos solubles en agua de sodio y potasio, para dar un contenido total final en álcali no superior a 0,011 átomos-gramo de álcali por 100 gramos de catalizador.

15

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la torta del filtro se mezcla con suficiente solución acuosa de álcali para dar un contenido en álcali final de 0,2 a 0,3% de potasio y menos de 0,01% de sodio.

20

16.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la torta del filtro se mezcla con suficiente solución acuosa de álcali para dar un contenido final en álcali de hasta 0,1% de sodio y menos de 0,01% de potasio.

25

17.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador calcinado se reduce.

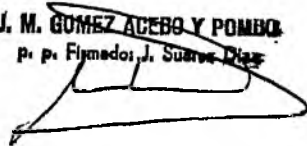
18.- Procedimiento de obtención de un catalizador para el reformado de hidrocarburos con vapor de agua a presión elevada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 57 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1977

BRITISH GAS CORPORATION

J. M. GÓMEZ ACEBS Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



129