



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 464035	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 2 Noviembre 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 45.711/76	32 FECHA 3 de Noviembre 1976	33 PAIS Inglaterra
---	---------------------------------	-----------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
"Un procedimiento para la producción de amoníaco"

71 SOLICITANTE (S)  
THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Britannic House, Moor Lane, LONDRES EC2Y 9BU, INGLATERRA.

72 INVENTOR (ES)  
Don Alan Ivor Foster, Don Peter Gordon James, Don John James McCarroll y Don Stephen Robert Tennison

73 TITULAR (ES)  
THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.

74 REPRESENTANTE  
Don Carlos BONET SOLER.

Concedida en virtud de acuerdo  
del Consejo de Ministros de la pro-  
piedad industrial y de la con-  
sultación de la Comisión de Asesoramiento.  
UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN. 1978

POOR  
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de amoniaco.

Con la creciente presión ejercida sobre los recursos alimenticios del mundo, la demanda de fertilizantes conteniendo  
5 nitrógeno, basados en amoniaco, ha aumentado rápidamente estos últimos años. Los actuales procedimientos Haber, que utilizan nitrógeno e hidrógeno como materiales alimenticios, emplean generalmente un catalizador de hierro acelerado por potasio, usualmente con otros promotores como, por ejemplo,  
10 la alúmina. Estos catalizadores son reducidos in situ a partir de los óxidos de hierro a granel antes de su utilización y operan en condiciones rigurosas, por ejemplo, presiones de hasta 300 bares y temperaturas de 450° C a 500° C.

15 La reacción  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  es altamente exotérmica y, de este modo, el equilibrio se desplaza a la derecha a temperaturas bajas. Sin embargo, los actuales catalizadores comerciales no son lo suficientemente activos a bajas temperaturas para permitir que la reacción alcance el equili-  
20 brio en el breve período de tiempo en que los reactivos están en contacto con el catalizador. La actividad aumenta con la temperatura y, por lo tanto, hay que llegar a un entendimiento.

Aika y otros, en recientes trabajos publicados en el "Journal of Catalysis, 27, páginas 424-431 (1972), sobre la síntesis del amoniaco, revelan que la síntesis sobre un catalizador de rutenio está promovida por la adición de un metal alcalino, particularmente cuando el rutenio está apoyado por carbono activo o alumina.

30 Similarmente, la memoria de la patente británica 1367112 concedida a Sagami Chemical Research Centre descubre un catalizador complejo para la síntesis de amoniaco, que com-

prende: (a) por lo menos un metal alcalino perteneciente al Grupo 1A de la Tabla Periódica; (b) por lo menos un compuesto, preferentemente un haluro, óxido o sulfuro, de un metal de transición seleccionado del grupo consistente en el Grupo 4B, Grupo 5B, Grupo 6B, Grupo 7B y Grupo 8 de la Tabla Periódica y (c) grafito. La tabla Periódica a que se refiere Sagami es la dada en el "Handbook of Chemistry" (Manual de Química), editado por Norbert Adolf Lange, editorial McGraw-Hill, 1961, páginas 56 a 57.

El complejo comprende un metal alcalino como donador de electrones, grafito como aceptador de electrones y un compuesto de metal de transición. El metal alcalino y el compuesto de metal de transición están presentes como intercalados en el retículo de grafito. Aika y Sagami revelan el empleo de un metal alcalino libre o precursores del mismo, como son los azidas, como donadores de electrones. El procedimiento de la invención emplea para la producción de amoníaco un catalizador que comprende un metal de transición y un ión alcalino, de metal alcalinotérreo, lantano o actínido, soportado sobre un carbono grafitado de elevada área de superficie del plano basal, que es más activo que los catalizadores anteriores, permitiendo, de este modo, realizar conversiones mucho más altas. Este catalizador no es un complejo donador-aceptador de electrones, ni es un compuesto de intercalados.

En nuestra solicitud 38183/74, número de serie 1468441, se descubre un proceso para preparar un carbono grafitado que tiene: (1) un área de la superficie del plano basal de, por lo menos,  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (2) una relación de área de la superficie BET a área de la superficie del plano basal no superior a 5:1 y (3) una relación de área de la superficie del plano basal a área de la superficie de las aristas de,

por lo menos, 5:1.

El carbono grafitado comprende una estructura bandeada cristalina en la que los átomos constituyentes forman capas que están unidas las unas a las otras por fuerzas de dispersión Van der Waals relativamente débiles. El área de la superficie cristalina del material está formada en su mayor parte por los planos basales de las capas, con una contribución menor de las aristas de las capas. Por lo general, habrá algo de carbono amorfo relacionado con el material cristalino.

El área de la superficie basal se determina midiendo el calor de absorción de n-dotriacontano del n-heptano. De forma similar, el área de la superficie de las aristas se determina por el calor de absorción de n-butanol del n-heptano.

Los calores de absorción pueden medirse utilizando un microcalorímetro de fluidos tal y como se describe en "Chemistry and Industry", de 20 de marzo de 1965, en las páginas 482.485.

El área de la superficie BET es el área de la superficie determinada por el procedimiento de absorción de nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller, revelado en J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). Corresponde al área de la superficie total, esto es, el área de la superficie del plano basal cristalino, el área de la superficie de las aristas cristalinas y el área de la superficie amorfa.

De este modo, el catalizador empleado en el procedimiento de la presente invención, comprende: (1), como soporte, un carbono grafitado que tiene: (a) un área de la superficie del plano basal de por lo menos  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (b) una relación de área de la superficie BET a área de la superficie del plano basal no superior a 8:1, preferentemente no superior

a 5:1; y (c) una relación de área de la superficie del plano basal a área de la superficie de las aristas de, por lo menos, 2:1 y, preferentemente, por lo menos de 5:1, y (ii), como componente activo: (a) de 0,1 a 50%, preferentemente 5-30%, y más preferentemente 5-10% en peso de un metal de transición de los 4<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup> y 6<sup>o</sup> períodos horizontales de los Grupos VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica, expresados como porcentaje por peso del catalizador total y (b) de 0,1 a 4 veces en peso de (a) de un ión metálico modificador seleccionado de los Grupos IA o IIA de la Tabla Periódica o los lantanuros o actinidos, estando el ión metálico modificador activamente relacionado con el metal de transición más bien que el soporte.

Salvo indicación en contrario, la Tabla Periódica a que se hace referencia en la presente memoria es la Tabla Periódica publicada en la página B-4 del Manual de Química y Física, 5<sup>a</sup> edición, 1976 - 1977, publicado por CRC Press, Cleveland, Ohio (USA).

Los metales de transición preferidos son el cobalto, el rutenio y el rodio. El rutenio es el más preferido. Componentes preferidos son (b) los iones alcalinos y de metales alcalinotérreos. Los más preferidos son el rubidio y el bario.

El carbono grafitado puede prepararse por el procedimiento revelado en la memoria de la patente británica 1468441, que comprende las etapas de (1) un termotratamiento inicial en una atmósfera inerte a una temperatura de entre 900°C y 3300°C, (2) una etapa de oxidación a una temperatura de entre 300°C y 1200°C, y (3) un ulterior termotratamiento en una atmósfera inerte a una temperatura de entre 1000°C y 3000°C, preferentemente entre 1400°C y 2100°C.

Esto produce un soporte de carbono grafitado que tiene un área de la superficie del plano basal de por lo menos 100 m<sup>2</sup>/g, una relación de área de la superficie BET a área de la superficie del plano basal no superior a 5:1 y una relación de área de la superficie del plano basal a área de la superficie de las aristas de por lo menos 5:1. Este es el soporte preferido. Sin embargo, pueden usarse soportes que, aunque más bajos en lo que se refiere al área de la superficie del plano basal, sin embargo sigan conteniendo la suficiente área para proporcionar satisfactorios soportes de catalizadores.

Preferentemente, el carbono tiene, inicialmente, un área de la superficie BET del orden de 100 a 3000 m<sup>2</sup>/g.

En las etapas (1) y (3), el nitrógeno proporciona una atmósfera apropiada para temperaturas de hasta 1000°C. Por encima de esta temperatura, debe utilizarse, preferentemente, un gas inerte, por ejemplo, el argón o el helio.

En la etapa (2), los medios oxidantes apropiados comprenden aire, vapor y bióxido de carbono. Si se utiliza aire, la temperatura debe ser, preferentemente, del orden de los 300 a los 450°C; si se utilizan vapor o bióxido de carbono, del orden de los 800 a los 1200°C.

Durante el caldeo en la atmósfera inerte, una parte, por lo menos de carbono se convierte en grafito, y se cree que se eliminan grupos conteniendo oxígeno orgánico absorbido, como son las acetonas, los ácidos hidroxílico y carboxílico y similares.

Preferentemente, el área de la superficie del plano basal es, por lo menos, de 150 m<sup>2</sup>/g. Si el área del plano basal es mayor de 1000 m<sup>2</sup>/g, sin embargo, es improbable que tenga fuerza suficiente para ser soporte de catalizador.

Cuanto más se aproxima la relación de área de la superfi-

cie BET a área del plano basal al mínimo teórico de 1, más alta es la calidad del material, por ejemplo, más elevada es la proporción del área del plano basal del grafito y más baja es la proporción del área de la superficie del carbono amorfo.

Preferentemente, la relación de área de la superficie del plano basal a área de la superficie de las aristas es mayor que 5:1, más preferentemente mayor que 30:1.

De forma preferente, el carbono grafitado tiene un pH del orden de 5 a 9, más preferentemente de 6 a 8 y aun más preferentemente de aproximadamente 7, y contiene menos del 1% en peso de oxígeno absorbido, más preferentemente menos de 0,5% en peso de oxígeno absorbido. Cuanto más baja es la proporción de oxígeno absorbido, más se aproxima el pH a 7.

El tamaño de partícula del carbono grafitado no es importante y puede controlarse de forma conocida a la vista de la aplicación a que se destine, siendo del orden desde partículas finas para utilización en procesos de lodos o fangos a gránulos para utilizar en procesos de lecho fijo.

El carbono grafitado puede prepararse a base de muchas formas diferentes de carbono, que comprenden (a) carbonos activados derivados de carbón de coco, carbón de piedra, turba, etc., (b) carbonos producidos por la cocción de residuos de petróleo, y (c) grafito oleofílico, por ejemplo, como el preparado de acuerdo con nuestra memoria de patente británica número 1168785.

Preferentemente, el carbono utilizado como material de partida es un carbono que, antes del termotratamiento antes indicado, tiene un área de la superficie BET de, por lo menos, 500 m<sup>2</sup>/g.

La preparación del carbono grafitado varía de acuerdo con

el tipo de carbono seleccionado y utiliza combinaciones de termotratamiento en condiciones inertes y de oxidación elegidas con el fin de optimizar las relaciones de las áreas de los planos basales y las áreas de los planos basales a las de la superficie de las aristas.

El procedimiento de la presente invención está basado en el descubrimiento de que pequeñas cantidades de iones metálicos de lantanuro o actinido de los grupos IA y IIA, agregados a un catalizador de metal de transición soportado sobre un carbono grafitico de alta área de superficie, producen un marcado aumento de la actividad catalítica.

El procedimiento de la invención consiste en hacer pasar un alimento conteniendo nitrógeno e hidrógeno sobre un catalizador como se ha descrito anteriormente, en condiciones de temperatura, presión y velocidad de espacio tales que se realice la conversión en amoniaco.

El catalizador tiene una elevada tolerancia de los venenos que son normalmente perjudiciales a los catalizadores convencionales, como son el agua y el monóxido de carbono.

El gas de síntesis es un material de alimentación apropiado.

Las gamas amplias y preferidas de las condiciones del procedimiento son como sigue:

	<u>Gama amplia</u>	<u>Gama preferida</u>
25 Temperatura, °C	250- 600	300 - 500
Presión, bares (manométricos)	Atmosférica - 300	20 - 200
Velocidad de espacio, v/v/hora	1.000 - 100.000	5.000-30.000

La invención se ilustra haciendo referencia a los ejemplos siguientes:

30 EJEMPLO 1

Carbono AC40 activado, suministrado por CECA Ltd., fué so-

metido a tratamiento térmico a 900°C en nitrógeno (para eliminar residuos aromáticos indeseables) y se prosiguió el termotratamiento a 1500°C en argón. Después, se oxidó al aire a 425°C a un 23% de pérdida de peso. El carbono oxidado fué calentado luego a 1700°C en argón, para formar un carbono grafitico que luego fué molido a 16-30 de malla BSS.

A continuación se dan las medidas de las áreas de superficie:

: Area BET de N <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /g	:	565	:
: Area basal	m <sup>2</sup> /g	:	218	:
: Area de las aristas	m <sup>2</sup> /g	:	8	:

Luego se preparó un catalizador de acuerdo con la técnica siguiente:

El carbono grafitado fué impregnado con una solución acuosa al 10% de tricloruro de rutenio. El agua fué evaporada en un evaporador rotativo y el material se desecó en un horno a 110°C. Luego, fué reducido en una corriente de hidrógeno a 450°C durante 2 horas.

A continuación, se repitieron la impregnación y la reducción.

Luego, se añadió potasio, mediante impregnación con una solución al 20% de nitrato potásico, evaporación y desecado.

El catalizador contenía, finalmente, un 16,6% en peso de rutenio y un 9,6% en peso de potasio.

Luego, el catalizador se utilizó para promover la formación de amoníaco, a partir de una mezcla estequiométrica de nitrógeno y de hidrógeno en varias condiciones de temperatura, velocidad de espacio y presión.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Temperatura del reactor °C	491	464	437	
Presión, bares (ma- nométricos)	Velocidad de espacio GHSV	Producción de amoníaco %	Producción de amoníaco %	Producción de amoníaco %
69	20.000	8,4	10,3	10,3
	10.000	8,6	10,3	11,7
	5.000	8,6	10,3	11,8
35	20.000	5,2	6,0	6,8
	10.000	5,2	6,2	7,7
	5.000	4,9	6,2	7,9
7	20.000	-	-	1,9
	10.000	-	-	2,0
	5.000	-	-	2,0

#### EJEMPLO 2

A modo de comparación, se llevaron a cabo pruebas similares, utilizando un catalizador de hierro comercial. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Temperatura del reactor, °C	491	437	
Presión, bares (ma- nométricos)	Velocidad de espacio GHSV	Producción de amoníaco %	Producción de amoníaco %
69	20.000	7,4	4,8
	10.000	8,3	6,0
	5.000	8,9	7,2
35	20.000	4,6	1,7
	10.000	5,1	2,4
	5.000	5,4	3,4
7	20.000	1,5	0,3
	10.000	1,5	0,6
	5.000	1,5	0,9

## EJEMPLO 3

Luego, se llevó a cabo un experimento ulterior para producir amoníaco a presiones más elevadas. El soporte del catalizador fué preparado con Black Pearls 2 (BP2), (vendido  
5 por la Cabot Corporation), mediante tratamiento térmico a 1000°C en nitrógeno, seguido por un tratamiento térmico a 2600°C en argón.

El carbono grafitado resultante tenía las siguientes características de áreas de superficie:

: Area BET N <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /g	:	220	:
: Area basal	m <sup>2</sup> /g	:	235	:
: Area de aristas	m <sup>2</sup> /g	:	0,3	:

10 El catalizador fué preparado añadiendo un 10% en peso de rutenio al soporte mediante impregnación de una solución acuosa de cloruro de rutenio. Después de reducción a 500°C en hidrógeno durante 2 horas, se añadió un 20% en  
15 peso de rubidio procedente de una solución acuosa de carbonato de rubidio. Después de un posterior termotratamiento a 500°C en nitrógeno, el catalizador estuvo en condiciones de utilizarse.

Utilizando un lecho de catalizador de 50 ml. y un caudal de 500 lts/hora (10.000 GHSV), se determinaron las producciones de amoníaco a presiones de 69 bares (manométricos),  
20 100 bares (manométricos) y 150 bares (manométricos).

Temperatura media del lecho	Porcentaje de producción de amoníaco		
	69 bares (manom.)	100 bares (manom.)	150 bares (manom.)
425	6,0	6,0	6,0
450	8,75	10,5	10,5
475	10,20	13,5	13,5
500	11,20	14,2	19,0
525	9,0	12,5	20,5

El catalizador no muestra ninguna pérdida de actividad en la zona cinética de los resultados de aumentar la presión de 69 a 150 bares (manométricos).

5 A 150 bares (manométricos), la producción máxima obtenida con un catalizador de magnetita comercial fué del 15,5% a 490°C (Ejemplo 3(a)).

10 La producción máxima de amoníaco obtenida con el catalizador del Ejemplo 3 fué aproximadamente un 30% mayor que la conseguida con el catalizador de magnetita del Ejemplo 3(a).

Después se prepararon dos catalizadores por medios significativamente diferentes, para examinar los efectos de la preparación del catalizador sobre la producción de amoníaco.

#### 15 EJEMPLO 4

20 Se añadió un 5% en peso de rutenio al BP2 termotratado a 2600°C mediante impregnación de una etapa del procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Después de la etapa de reducción, se añadió un 10% en peso de rubidio procedente de una solución acuosa de carbonato de rubidio. Después del desecado, el catalizador fué termotratado posteriormente a 450°C en nitrógeno.

Luego, el catalizador fué reducido en hidrógeno fluyente (10 ml/min) programando la temperatura a 450°C - 10°C por minuto. A 450°C, el hidrógeno fué sustituido por una mezcla de 3:1 de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y se presionizó a 5,17 bares (manométricos).  
5 Utilizando un lecho de catalizador de 0,33 g. y un caudal de 1000 GHSV, la producción de amoníaco fué del 3,48% a 360°C.

#### EJEMPLO 5

Se añadió 10% en peso de rubidio al BP2 termotratado a  
10 2600°C procedente de una solución acuosa de carbonato de rubidio. Después del secado y termotratamiento a 450°C en nitrógeno, se añadió un 5% en peso de rutenio procedente de una solución de tolueno de acetilacetonato de rutenio III (Acac). Esta se prerredujo luego en hidrógeno a 450°C.  
15 El catalizador fué probado como en el Ejemplo 4 y dió un 4,27% de amoníaco a 340°C.

#### EJEMPLOS 6 - 17

Los efectos del Grupo IA, Grupo IIA y los metales de la serie de lantanuros/actinidos, como adulterantes, también  
20 fueron investigados en los Ejemplos 6 - 17. Los catalizadores fueron preparados como en el Ejemplo 5, esto es, primero se añadió el adulterante y, luego, el rutenio procedente de una solución de tolueno de Ru (Acac)<sub>3</sub>. Todos los catalizadores, excepto los indicados (+) contenían un 5% en  
25 peso de rutenio y 0,12 moles % del adulterante (equivalente a un 10% en peso de Rb).

Ejemplo	Contaminante	% en peso de contaminante	Producción de amoníaco, %	Tem. max. °C
6	Li	0,7	1,9	400
7	Na	2,7	1,8	420
8	K	4,7	2,3	420
9	Cs	16,0	1,8	420
10	Mg	2,9	0,41	>450
11	Ca	4,8	1,1	450
12	Ba	16,4	2,5	400
13	Rb	10,0	2,5	400
14	+ 5% Ru/Ce	10,0	0,80	450
15	+ 5% Ru/La	10,0	0,90	450
16	+ 3% Ru/Yb	10,0	0,89	>500
17	+ 3% Ru/Dy	10,0	0,89	>500

Temp. max es la temperatura a que se consiguió la conversión máxima.

#### EJEMPLOS 18 - 23

Los efectos de variar los parámetros de soporte de carbono también fueron investigados en los Ejemplos 18 - 23. Como material de partida, se utilizó un carbono activo suministrado por British Ceca, AC40. Este carbono fue modificado mediante tratamiento térmico a 1500°C en argón, seguido por oxidación al aire, a 450°C, a una pérdida del 20% en peso y por un tratamiento térmico secundario en argón a temperaturas de 1500°C y 1700°C.

Luego se añadieron Rubidio y rutenio como en el Ejemplo 5, para proporcionar catalizadores conteniendo un 5% en peso de Ru y un 10% en peso de Rb. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ejem- plo	Tipo de carbono	Basal	Aris- tas	BET	Rela- ción basal/ arista	Pro- duc- ción de amo- niaco %	T. max °C
18	AC40	177	58,6	1300	3,02	1,6	420
19	AC40/1500	278	11	700	25,3	3,2	370
20	AC40/1500/-20%	440	43,5		10,11	1,6	430
21	AC40/1500/-20%/1500	446	11,4	943	35,12	4,5	340
22	AC40/1500/-20%/1700	395	18,8	685	21,01	3,6	360
23	BP2/2600	235	0,3	220	2700	5,10	340

## EJEMPLOS 24 - 27

Se llevaron a efecto pruebas adicionales, utilizando un 10% de Ru/10% de K, preparados como en el ejemplo 4.

Ejem- plo	Tipo de carbono	Area basal m <sup>2</sup> /g	Area arista m <sup>2</sup> /g	Rela- ción basal/ arista	Pro- duc- ción de amo- niaco %	T. max. °C
24	AC40/1500/-20%	486	47	10,34	2,8	375
25	AC40/1500/-20%1500	386	8	46,25	4,4	345
26	AC40/1500/-20%1700	135	0,6	225	4,1	350
27	BP2/2600	270	0,1	2700	5,0	340

## EJEMPLOS 28 - 32

Utilizando sodio como adulterante, también se han investi-  
5 gado los efectos de varios aniones sobre la producción de  
amoníaco en los Ejemplos 28 - 32. El catalizador comprende  
un 2,7% en peso de sodio y un 5% en peso de rutenio, añadi-  
dos como en el Ejemplo 5.

Los Ejemplos 31 y 32 muestran la importancia de eliminar  
10 iones de haluro, particularmente cloruro, si éstos han sido  
utilizados en la preparación del catalizador.

Ejemplo	Compuesto de sodio	Producción de amoníaco, %	T. max. °C
28	Acetato	2,3	400
29	Carbonato	1,9	420
30	Fosfato (tribásico)	1,25	> 450
31	Cloruro	0	-

Los ejemplos 31 y 32 muestran la importancia de eliminar los iones de haluro, particularmente el cloruro, si éstos han sido utilizados en la preparación del catalizador.

La resistencia normal del catalizador al envenenamiento también ha sido investigada.

#### EJEMPLO 33

El catalizador comprendía un 5% de Ru y un 10% de Rb sobre BP2/2600 preparado como en el Ejemplo 5. Las condiciones usuales de prueba de 5,17 bares (manométricos), de  $N_2/H_2$  estequiométricos (1:3) fueron establecidas con una temperatura de reacción en la zona controlada cinéticamente (340°C) (4,36% de  $NH_3$  a 340°C). La alimentación fue luego cambiada a monóxido de carbono  $N_2/H_2 + 50$  vpm. Después de haber transcurrido tres días, no se observó ningún deterioro en la actividad del catalizador (4,3% de  $NH_3$  a 340°C). Mediante comparación, la actividad de un catalizador de magnetita comercial descendió de 1,32% de  $NH_3$  a 0,18% de  $NH_3$  en 100 minutos.

#### EJEMPLO 34

Se examinó la resistencia al envenenamiento por agua con el mismo catalizador (5% de Ru/10% de Rb). Se establecieron las condiciones normales de reacción (5,17 bares (manométricos) a 340°C y se determinó la producción de amoníaco (4,2%). El reactor fue despresionizado luego y se inyectaron 100 ml de agua en la corriente de gas. Al volver a

presionizar, la producción de amoníaco había descendido ligeramente, pero se recuperó a su nivel original a los 15 minutos.

#### EJEMPLOS 35 - 44

- 5 El empleo de metales de transición alternativos al rutenio también ha sido investigado en los Ejemplos 35 - 44. Los catalizadores fueron preparados utilizando BP2/2600°C como soporte. El metal principal fué añadido primeramente de la solución acuosa. Luego, se desecó el catalizador y
- 10 se redujo a 500°C en hidrógeno fluyente. El metal adulterante fué añadido después, procedente de la solución acuosa, y se sometió el catalizador a tratamiento térmico en nitrógeno a 500°C. (La concentración del metal adulterante fué siempre de 0,12 moles %).

Ejemplo	Metal principal	Metal adulterante	Producción de amoníaco, %	Temp. máx. °C
35	10% de rodio	0,7% de Li	0,6	500
36		2,9% de Mg	0,26	-
37		4,8% de Ca	0,36	-
38		16,4% de Ba	0,55	500
39		16,0% de Ca	0,65	500
40	10% de cobalto	4,8% de Ca	0,31	-
41		0,7% de Li	0,22	-
42		16,4% de Ba	0,72	450
43		2,9% de Mg	0,30	-
44		20,0% de La	0,25	-

#### EJEMPLOS 45 - 63

Estos ejemplos revelan el empleo en el procedimiento de catalizadores de diferentes contenidos de rutenio y rubidio. En cada caso, el catalizador fué preparado como en el Ejemplo 1.

Ejemplo	% en peso de rutenio	% en peso de rubidio	Temperatura máxima °C	Producción de amoniaco %
45	1,0	0	-	0
46		1	425	1,36
47		5	390	2,24
48		10	380	2,72
49	3,0	0	-	0
50		1,0	425	1,61
51		5,0	370	3,3
52		10,0	370	3,3
53	5,0	0	500	0,4
54		3,0	380	2,5
55		5,0	370	3,3
56		10,0	360	3,5
57	10,0	0	475	0,5
58		5	360	3,5
59		10	350	4,4
60		20	340	5,2
61	20	5	350	3,9
62		10	340	5,2
63		20	340	5,2

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la producción de amoníaco, caracterizado por el hecho que consiste en hacer pasar un material de carga conteniendo nitrógeno e hidrógeno a través
- 5 de un catalizador que comprende como soporte un carbono grafitado que tiene (a) un área de la superficie del plano basal de, por lo menos  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , (b) una porción de área de la superficie BET a área de la superficie del plano basal no superior a 8:1, y (c) una relación proporción
- 10 de área de la superficie del plano basal a área de la superficie de las aristas de, por lo menos, 2:1, y (ii) como componente activo (a) de 0,1 a 50 por ciento en peso de un metal de transición de los Períodos horizontales 4, 5 y 6 de los Grupos VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica,
- 15 y (b) de 0.1 a 4 veces por peso de (a) un ión de metal modificador seleccionado de los Grupos IA o IIA de la Tabla Periódica o los lantánidos o actínidos, estando el ión de metal modificador asociado activamente con el metal de transición más bien que con el soporte, efectuándose tal
- 20 paso a través de dicho catalizador bajo condiciones de temperatura, presión y velocidad de tiempo tales que se efectúa la conversión en amoníaco.
- 2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que el carbono grafitado tiene una
- 25 proporción de área de la superficie BET a área de la superficie del plano basal no mayor que 5:1 y una proporción de área de la superficie del plano basal a área de la superficie de las aristas de por lo menos 5:1.
- 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho que el metal de transición está
- 30 presente en cantidades del 1 al 30 por ciento por peso, expresadas como porcentaje en peso del catalizador total.



- 4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho que el metal de transición está presente en cantidades del 5 al 10 por ciento por peso, expresadas como porcentaje en peso del catalizador total.
- 5 5.- Un procedimiento, tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el metal de transición es rutenio.
- 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el ión de metal modificador es un ión de metal alcalino o un ión de metal alcalinotérreo.
- 10 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho que el ión de metal modificador es un ión de rubidio o de bario.
- 15 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por el hecho que el carbono grafitado es un carbono obtenido con un tratamiento inicial térmico en una atmósfera inerte a una temperatura de entre 900° y 3300°C, oxidando luego a una temperatura entre 300° y 1200°C y un nuevo tratamiento térmico en una atmósfera inerte a una temperatura entre 20 100° y 300°C.
- 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho que el material de carga es pasado a través del catalizador a una temperatura del orden de 250° a 600°C, una presión del orden atmosférico de hacia los bares (manométricos) y una velocidad de tiempo del orden de 1000 a 25 100.000 v/v/hora.
- 30 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en 9, caracterizado por el hecho que el material de carga es pasado a través del catalizador a una temperatura del orden

de 300°C a 500°C, una presión del orden de 20 a 200 bares (manométricos) y a una velocidad de tiempo del orden de 5000 a 30.000 v/v/hora.

11.- "Un procedimiento para la producción de amoníaco".  
Consta la presente memoria descriptiva de veinte hojas foliadas, escritas por una sola cara.  
Barcelona, 2 de Noviembre de 1977.

