

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 881**

51 Int. Cl.:

C07C 29/154	(2006.01)	C01F 7/00	(2006.01)
B01J 37/03	(2006.01)	C10K 3/04	(2006.01)
B01J 37/06	(2006.01)	C01B 33/38	(2006.01)
B01J 37/18	(2006.01)	C01G 9/00	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)		
B01J 23/80	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
B01J 35/10	(2006.01)		
B01J 37/00	(2006.01)		
C01B 3/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2011** **E 11306604 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 2599541**

54 Título: **Procedimiento para preparar un catalizador de desplazamiento de gas de agua que funciona a temperaturas medias**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.08.2017

73 Titular/es:
**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, Quai d'Orsay
75007 Paris , FR**

72 Inventor/es:
**BRENNA, GIUSEPPE;
VACCARI, ANGELO;
BASILE, FRANCESCO;
FORNASARI, GIUSEPPE;
FAURE, RAPHAEL y
GARY, DANIEL**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 881 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar un catalizador de desplazamiento de gas de agua que funciona a temperaturas medias

La invención se refiere a producciones de gas de síntesis y, más particularmente, a un procedimiento para preparar un catalizador de desplazamiento de gas de agua que sea capaz de funcionar a temperaturas medias, y un procedimiento para su preparación.

La reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) juega un importante papel en las plantas de reformado con vapor de agua (SR), al aumentar la producción de hidrógeno y reducir el contenido de monóxido de carbono en la corriente de salida [M.V. Twigg (Ed.), *Catalyst Handbook*, 2ª Ed., Wolfe, Londres (UK), 1989].

Esta reacción se realiza actualmente en dos etapas: una etapa de temperatura más alta (> 350°C) a la salida del reformador de vapor de agua que implica catalizadores basados en hierro estabilizados mediante dióxido de cromo, y una etapa de temperatura baja (a aproximadamente 250°C) que implica catalizadores basados en cobre [K. Klier, "Advances in Catalysis" (D.D. Eley, H. Pines y P.B. Weisz, Eds), Vol. 31, Academic Press, Nueva York, 1982, p. 243; P. Courty y C. Marcilly, "Preparation of Catalysts III" (G. Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs, Eds), Elsevier, Amsterdam (NL), 1983, p. 485]. En la primera etapa, el principal objetivo es lograr una selectividad muy baja en la reacción de metanación, que está termodinámicamente favorecida, puesto que la baja actividad del catalizador es compensada, tanto por la temperatura como por el alto contenido de monóxido de carbono (CO). En el último caso, el objetivo clave es finalizar la conversión del monóxido de carbono, reduciéndose significativamente la reacción de metanación a la temperatura baja.

Las arcillas aniónicas de tipo hidrotalcita (HT) se han empleado ampliamente como catalizadores o soporte de catalizador, por cuenta de las propiedades específicas e interesantes de las fases que se obtienen por la calcinación de dichas arcillas aniónicas de HT, tales como superficie específica y homogeneidad altas, una estabilidad térmica alta también después de la reducción, etc.). En particular, los catalizadores basados en cobre obtenidos a partir de precursores de tipo hidrotalcita se han usado ampliamente en la síntesis de metanol o de alcoholes de peso molecular más alto (HMW) [P. Courty y C. Marcilly, "Preparation of Catalysts III" (G. Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs, Eds), Elsevier, Amsterdam (NL), 1983, p. 485; F. Cavani et al., *Catal. Today* 11 (1991), 173; F. Basile y A. Vaccari, "Layered Double Hydroxides - Present and Future" (V. Rives, Ed.), Nova Science, Nueva York (USA), 2001, p. 285; S. Velu et al., *Catal. Letters* 62 (1999), 159; S. Velu et al., *Chem. Commun.* (1999), 2341; S. Velu et al., *Appl. Catal. A213* (2001), 47; G. Fornasari et al., "Catalysis and Automotive Pollution Control" (A. Cruq y A. Frennet, Eds.), Elsevier, Amsterdam (NL), 1987, 469; A.-M. Hilmen, *Appl. Catal.* 169 (1998), 355; K.J. Smith y R.B. Anderson, *Can. J. Chem. Eng.* 61(1983) 40].

El uso de catalizadores que contienen Cu obtenidos a partir de precursores de tipo hidrotalcita en la reacción WGS realizada a baja temperatura, también ha sido referido ampliamente en la bibliografía de patentes [US 4.835.132; WO 2003/082.468 A1; US 2010/ 0.102.278 A1, US 2010/0.112.397 A1], que demuestran algunas características comunes, tales como altas cantidades de cobre, para mejorar la actividad, y alta cantidad de aluminio, frecuentemente presentes y/o añadidos como fases secundarias, para mejorar la estabilidad durante el tiempo en servicio. Para este último fin también se añaden lantano, cerio o circonio. El uso de una combinación de aluminato de cinc y óxido de cinc, obtenida mediante la calcinación de un precursor HT de Zn/Al, después de dopar con cantidades significativas de metales alcalinos (Na, K o Cs), en la reacción de desplazamiento de gas de agua, se describe en el documento de patente EP 2.141.118 A1.

El documento de patente US 4.835.132 describe un procedimiento de síntesis de un compuesto de tipo hidrotalcita que comprende las etapas de (A) mezclar 100 g de nitrato cúprico trihidratado, 150 g de nitrato de cinc hexahidratado y 110 g de nitrato de aluminio noahidratado en una disolución acuosa, (B) mezclar dicha disolución con una disolución acuosa de carbonato de sodio, manteniéndose el pH en 9, para producir un precipitado, (C) aislar el precipitado por filtración, lavar y secar el precipitado para formar un compuesto de tipo hidrotalcita.

El documento de patente US 2010/112397 describe un procedimiento de síntesis de un compuesto de tipo hidrotalcita que comprende las etapas de (A) mezclar 4,8 g de nitrato de cobre trihidratado, 6,9 g de nitrato de cinc hexahidratado y 8,6 g de nitrato de aluminio noahidratado en una disolución acuosa, (B) mezclar dicha disolución con una disolución acuosa de carbonato de sodio, manteniéndose el pH en 7,5 a 8, para producir un precipitado, (C) aislar el precipitado por filtración, lavar y secar el precipitado para formar un compuesto de tipo hidrotalcita.

El documento de S. Velu et al., "Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over catalysts derived from CuZnAl-layered double hydroxides" *Catalysis Letters*, Springer, Nueva York LLC, Estados Unidos, vol. 62, nº 2-04, 1 de enero de 1999 (1999-01-01), páginas 159-167, XP001027077, ISSN: 1011-372X, DOI: 10.1023/A:1019023811688 se describe un procedimiento de síntesis de un compuesto de tipo hidrotalcita que comprende las etapas de (A) mezclar nitrato de cobre, 6,9 g de nitrato de cinc y 8,6 g de nitrato de aluminio en una disolución acuosa, (B) mezclar dicha disolución con una disolución acuosa de carbonato de sodio e hidróxido de sodio, manteniéndose el pH en aproximadamente 9, para producir un precipitado, (C) aislar el precipitado por filtración, lavar y secar el precipitado para formar un compuesto de tipo hidrotalcita.

El documento de patente US 4.436.833 describe un compuesto de tipo hidrotalcita con la composición general $(\text{Cu}_x\text{Zn}_y)\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en donde x e y tienen valores de 0,5 a 5,5 y la suma de x e y es 6.

El documento de patente NL 7.115.455 describe un compuesto de tipo hidrotalcita con la composición general $\text{CuZn}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- 5 Los autores de la presente invención han desarrollado así un catalizador original, que presenta una actividad superior en términos de conversión de monóxido de carbono, formación de hidrógeno, producción de H_2 y selectividad de dióxido de carbono en condiciones operacionales de desplazamiento a temperatura media (MTS), sin formación de subproductos. Además, dicho catalizador también presenta una estabilidad muy buena después del tiempo en servicio.
- 10 La presente invención se refiere a la preparación de un catalizador activo en condiciones de desplazamiento a temperatura media que tiene una formulación basada en un precursor de tipo hidrotalcita (HT) que contiene cobre y ya sea carbonato, o silicato como aniones intercapa y que tiene una distribución de fase específica después de la calcinación y una buena dispersión de Cu sin fenómeno de sinterización mediante un tratamiento apropiado de reducción de temperatura. El catalizador se obtiene mediante calcinación y reducción de precursores de tipo
- 15 hidrotalcita de Cu/Zn/Al sintetizados por el método de coprecipitación, con alta dispersión de Cu.

Los catalizadores son activos y selectivos en una reacción de desplazamiento a temperatura media (MTS) (a aproximadamente 300°C), con selectividad en CO_2 y H_2 cerca del 100%, es decir, sin subproductos tales como metanol u otros compuestos oxigenados. Los catalizadores son activos y estables entre 250°C y 350°C y funcionan con tiempos de residencia bajos, alcanzándose ya los valores de equilibrio a 300°C con un tiempo de residencia de

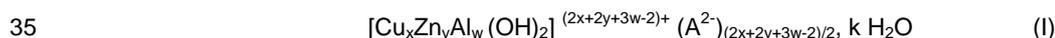
20 sólo 1,0 segundos.

La invención también se refiere a la posibilidad de obtener actividad, selectividad y estabilidad altas de catalizadores que contienen Cu obtenidos mediante la reducción de óxidos mixtos específicos en los que el ion Cu^{2+} está presente después de la calcinación del precursor. Las arcillas aniónicas de tipo hidrotalcita estratificadas se han usado como

25 precursores para obtener nuevos catalizadores, con propiedades inusuales debido a la presencia de todos los elementos activos bien dispersos dentro de las capas similares a brucita de los precursores. Las fases de tipo hidrotalcita se forman, mediante calcinación controlada, óxidos mixtos con valores altos de estabilidad térmica, superficie específica y dispersión de fase activa, factores que afectan directamente la actividad catalítica. Los precursores de tipo hidrotalcita se preparan por coprecipitación de todos los elementos para obtener precipitados homogéneos.

30 El estudio se refiere a formulaciones estables que no sólo pueden presentar buenas propiedades físico-químicas en las condiciones de desplazamiento a temperatura media, sino que también pueden actuar como fase activa en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Una primera realización, que no forma parte de la invención, se refiere a un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula (I):



En donde:

- (A^{2-}) representa, o bien un anión carbonato o un anión silicato,

- $x > 0$,

- $y > 0$,

40 - $w > 0$,

- $[(x + y) = (1-w)]$,

- $1 < [(x+y)/w] < 5$, y

- $1/99 \leq x/y \leq 1/1$.

Según una realización particular, que no forma parte de la invención, la relación atómica x/y es $\leq 1/2$, en la fórmula

45 (I) como se definió anteriormente.

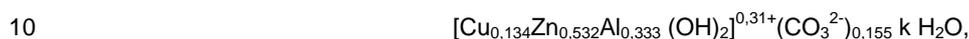
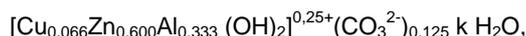
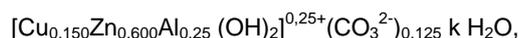
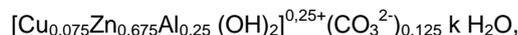
Según una realización particular, que no forma parte de la invención, la relación atómica x/y es $\leq 1/5$, en la fórmula (I) como se definió anteriormente.

Según otra realización particular, que no forma parte de la invención, la relación atómica x/y es $\geq 1/10$, en la fórmula (I), como se definió anteriormente.

Según otra realización particular, que no forma parte de la invención, la relación atómica $[(x+y)/w]$ es mayor que o igual a 2, en la fórmula (I), como se definió anteriormente.

Según otra realización particular, que no forma parte de la invención, la relación atómica $[(x+y)/w]$ es menor que o igual a 3, en la fórmula (I), como se definió anteriormente.

- 5 Según una realización más particular, que no forma parte de la invención, el compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula (I), como se definió anteriormente es de una de las siguientes formulas:



Según otra realización, que no forma parte de la invención, un procedimiento de síntesis del compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula (I) como se definió anteriormente, comprende las siguientes etapas:

- Una etapa A durante la cual una disolución acuosa que contiene conjuntamente, nitrato de aluminio, nitrato de cinc y nitrato de cobre se prepara mezclando dichas sales de nitrato en las proporciones en moles deseadas, con agua;

- 15 - Una etapa B durante la cual, dicha disolución obtenida en la etapa A se mezcla con una disolución acuosa de carbonato de sodio, manteniéndose el pH entre 8 y 10, preferiblemente alrededor de 9, para producir un precipitado;

- Una etapa C durante la cual, dicho precipitado obtenido en la etapa B, se aísla por filtración, se lava y después se seca para formar el compuesto de tipo hidrotalcita esperado de dicha fórmula (I).

- 20 Según una realización particular, que no forma parte de la invención, el procedimiento de síntesis como se definió anteriormente además comprende:

- Una etapa D durante la cual dicho compuesto de tipo hidrotalcita de dicha fórmula (I) como se definió anteriormente, obtenido en la etapa C, se muele para formar un polvo de partículas de dicho compuesto de tipo hidrotalcita de dicha fórmula (I).

- 25 Según otra realización, que no forma parte de la invención, un compuesto se caracteriza porque se obtiene mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- Una etapa F durante la cual el polvo del compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula (I) como se definió anteriormente se calcina;

- Una etapa G durante la cual el polvo calcinado obtenido en la etapa F se reduce con hidrógeno a una temperatura inferior a 230°C.

- 30 Según otra realización, que no forma parte de la invención, el uso del compuesto obtenido mediante el procedimiento como se definió anteriormente, es como un catalizador para la reacción de desplazamiento de gas de agua del gas de síntesis.

La invención se define por medio de las reivindicaciones anexas.

Los siguientes párrafos describen ejemplos no limitativos de catalizadores.

35 **A] Síntesis de los catalizadores**

Ejemplo 1: Preparación del catalizador ZAC1c

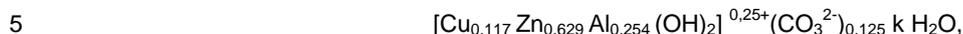
Este ejemplo ilustra el procedimiento de preparación de 20 gramos de catalizador que contiene 10% en peso de cobre y que tiene una relación atómica $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al} = 3$, usando un carbonato como un anión intercalado en el precursor de tipo hidrotalcita.

- 40 Se prepara una disolución acuosa dimolar (2M) de sales de cobre, cinc y aluminio a partir de 7,321 g de nitrato de cobre hemipentahidratado al 99,99% $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 2,5 \text{H}_2\text{O}]$, 51,165 g de nitrato de cinc hexahidratado al 98,00% $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}]$ y 26,016 g de nitrato de aluminio nonahidratado al 98,00% $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}]$ en aproximadamente 136,0 cm³ de agua desionizada.

- 45 A continuación, esta disolución se vierte gota a gota, bajo agitación magnética enérgica, en una disolución molar (1M) que contiene 14,479 g de carbonato de sodio al 99,50% (Na_2CO_3) en aproximadamente 136,0 cm³ de agua desionizada a 60°C, mientras se mantiene el pH en $9,0 \pm 0,1$, mediante una adición gota a gota de una disolución acuosa trimolar (3M) de hidróxido de sodio (NaOH).

El precipitado obtenido se envejece bien disperso en las mismas condiciones (a 60°C y pH = 9,0) bajo agitación magnética enérgica durante 45 min. Después, el precipitado sólido se separa del licor madre por filtración con un embudo Buchner, proporcionándose un vacío mediante un dispositivo de succión de agua por efecto Venturi.

El sólido resultante corresponde a un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula:



A continuación, este sólido resultante se lava con abundante agua caliente (60°C, 400 cm³/g de muestra) y se seca durante la noche a 70°C. Después de moler el precursor obtenido, el polvo se calcina a 550°C (10°C/min) en un horno de mufla durante 6 h y después se forma y tamiza con un tamiz de tamaño de 30 a 40 mallas.

Ejemplo 2: Preparación del catalizador ZAC2c

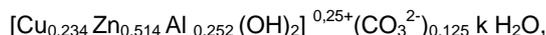
10 El procedimiento de preparación se lleva a cabo como en el Ejemplo 1, excepto que el contenido de Cu (% en peso), es dos veces mayor que en el Ejemplo 1 (ZAC1c).

Se prepara una disolución acuosa 2M de sales metálicas a partir de 14,641g de [Cu(NO₃)₂, 2,5 H₂O] al 99,99%, 42,000 g de [Zn(NO₃)₂, 6 H₂O] al 98,00% y 26,092 g de [Al(NO₃)₃, 9 H₂O] al 98,00% en aproximadamente 136,0 cm³ de agua desionizada.

15 A continuación, esta disolución se vierte gota a gota, bajo agitación magnética enérgica, en una disolución 1M que contiene 14,521 g de Na₂CO₃ al 99,50% en aproximadamente 136,0 cm³ de agua desionizada a 60°C, mientras que se mantiene el pH en 9,0 ± 0,1, mediante una adición gota a gota de una disolución acuosa 3M de NaOH.

20 El precipitado obtenido se envejece bien disperso en las mismas condiciones (a 60°C y pH = 9,0) bajo agitación magnética enérgica durante 45 min. Después, el precipitado sólido se separa del licor madre por filtración con un embudo Buchner, proporcionándose un vacío mediante un dispositivo de succión de agua por efecto Venturi.

El sólido resultante corresponde a un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula:



25 A continuación, este sólido resultante se lava con abundante agua caliente (60°C, 400 cm³/g de muestra) y se seca durante la noche a 70°C. Después de moler el precursor obtenido, el polvo se calcina a 550°C (10°C/min) en un horno de mufla durante 6 h y después se forma y tamiza con un tamiz de tamaño de 30 a 40 mallas.

Ejemplo 3: Preparación del catalizador ZAC3c

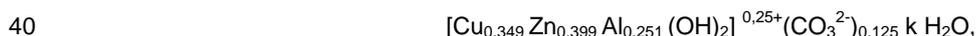
El procedimiento de preparación se lleva a cabo como en el Ejemplo 1, excepto que el contenido de Cu (% en peso), es tres veces mayor que en el Ejemplo 1 (ZAC1c).

30 Se prepara una disolución acuosa 2M de sales metálicas a partir de 21,962 g de [Cu(NO₃)₂, 2,5 H₂O] al 99,99%, 32,837g de [Zn(NO₃)₂, 6 H₂O] al 98,00% y 26.167g de [Al(NO₃)₃, 9 H₂O] al 98,00% en aproximadamente 137,0 cm³ de agua desionizada.

35 A continuación, esta disolución se vierte gota a gota, bajo agitación magnética enérgica, en una disolución 1M que contiene 14,563 g de Na₂CO₃ al 99,50% en aproximadamente 136,0 cm³ de agua desionizada a 60°C, mientras que se mantiene el pH en 9,0 ± 0,1, mediante una adición gota a gota de una disolución acuosa 3M de NaOH.

El precipitado obtenido se envejece bien disperso en las mismas condiciones (a 60°C y pH = 9,0) bajo agitación magnética enérgica durante 45 min. Después, el precipitado sólido se separa del licor madre por filtración con un embudo Buchner, proporcionándose un vacío mediante un dispositivo de succión de agua por efecto Venturi.

El sólido resultante corresponde a un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula:



A continuación, este sólido resultante se lava con abundante agua caliente (60°C, 400 cm³/g de muestra) y se seca durante la noche a 70°C. Después de moler el precursor obtenido, el polvo se calcina a 550°C (10°C/min) en un horno de mufla durante 6 h y después se forma y tamiza con un tamiz de tamaño de 30 a 40 mallas.

Ejemplo 4: Preparación del catalizador ZAC1s

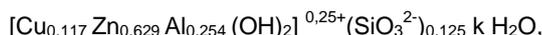
45 El procedimiento de preparación se lleva a cabo como en el Ejemplo 1, excepto que la disolución Na₂CO₃ se reemplaza por una disolución de silicato de sodio (Na₂SiO₃).

Se prepara una disolución acuosa 2M de sales metálicas a partir de 7,321 g de $[2 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2, 5 \text{ H}_2\text{O}]$ al 99,99%, 51,165 g de $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}]$ al 98,00% y 26,016 de $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}]$ al 98,00% en aproximadamente $136,0 \text{ cm}^3$ de agua desionizada.

5 A continuación, esta disolución se vierte gota a gota, bajo agitación magnética enérgica, en una disolución acuosa 1M de silicato de sodio (Na_2SiO_3) preparada a partir de 9,103 g de disolución de trisilicato de sodio (27,0% SiO_2) en $41,0 \text{ cm}^3$ de agua desionizada, a 60°C , mientras que se mantiene el pH en $9,0 \pm 0,1$, mediante una adición gota a gota de una disolución acuosa 3M de NaOH.

10 El precipitado obtenido se envejece bien disperso en las mismas condiciones (a 60°C y $\text{pH} = 9,0$) bajo agitación magnética enérgica durante 45 min. Después, el precipitado sólido se separa del licor madre por filtración con un embudo Buchner, proporcionándose un vacío mediante un dispositivo de succión de agua por efecto Venturi.

El sólido resultante corresponde a un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula:



15 A continuación, este sólido resultante se lava con abundante agua caliente (60°C , $400 \text{ cm}^3/\text{g}$ de muestra) y se seca durante la noche a 70°C . Después de moler el precursor obtenido, el polvo se calcina a 550°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) en un horno de mufla durante 6 h y después se forma y tamiza con un tamiz de tamaño de 30 a 40 mallas.

Ejemplo 5: Preparación del catalizador ZAC2s

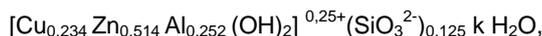
Se sigue el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que la disolución de carbonato se reemplaza por una de silicato.

20 Se prepara una disolución acuosa (2M) de sales metálicas a partir de 21,962 g de $[2 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2, 5 \text{ H}_2\text{O}]$ al 99,99%, 32,837g de $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}]$ al 98,00% y 26,167g de $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}]$ al 98,00% en aproximadamente $137,0 \text{ cm}^3$ de agua desionizada.

A continuación, esta disolución se vierte gota a gota, bajo agitación magnética enérgica, en una disolución 1M acuosa de Na_2SiO_3 preparada a partir de 9,077 g de disolución de trisilicato de sodio (27,0% SiO_2) en $41,0 \text{ cm}^3$ de agua desionizada, a 60°C , mientras se mantiene el pH en $9,0 \pm 0,1$, mediante una adición gota a gota de una disolución acuosa 3M de NaOH.

25 El precipitado obtenido se envejece bien disperso en las mismas condiciones (a 60°C y $\text{pH} = 9,0$) bajo agitación magnética enérgica durante 45 min. Después, el precipitado sólido se separa del licor madre por filtración con un embudo Buchner, proporcionándose un vacío mediante un dispositivo de succión de agua por efecto Venturi.

El sólido resultante corresponde a un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula:



30 A continuación, este sólido resultante se lava con abundante agua caliente (60°C , $400 \text{ cm}^3/\text{g}$ de muestra) y se seca durante la noche a 70°C . Después de moler el precursor obtenido, el polvo se calcina a 550°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) en un horno de mufla durante 6 h y después se forma y tamiza con un tamiz de tamaño de 30 a 40 mallas.

Ejemplo 6: Preparación del catalizador ZAC1cK

35 El procedimiento de preparación se lleva a cabo como en el Ejemplo 1; sin embargo, después de la calcinación se usa una disolución de carbonato de potasio (2% en peso de K) (K_2CO_3) para dopar el catalizador por el método de impregnación a humedad incipiente (IWI).

Se prepara una disolución acuosa (2M) de sales de cobre, cinc y aluminio a partir de 7,321g de $[2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 5 \text{ H}_2\text{O}]$ al 99,99%, 51,165 g de $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}]$ al 98,00% y 26.016 g de $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}]$ al 98,00% en aproximadamente $136,0 \text{ cm}^3$ de agua desionizada.

40 A continuación, esta disolución se vierte gota a gota, bajo agitación magnética enérgica, en una disolución acuosa 1M que contiene 14,479 g de Na_2CO_3 al 99,50% en aproximadamente $136,0 \text{ cm}^3$ de agua desionizada a 60°C , mientras se mantiene el pH en $9,0 \pm 0,1$, mediante una adición gota a gota de una disolución acuosa 3M de NaOH.

45 El precipitado obtenido se envejece bien disperso en las mismas condiciones (a 60°C y $\text{pH} = 9,0$) bajo agitación magnética enérgica durante 45 min. Después, el precipitado sólido se separa del licor madre por filtración con un embudo Buchner, proporcionándose un vacío mediante un dispositivo de succión de agua por efecto Venturi.

A continuación, este sólido resultante se lava con abundante agua caliente (60°C , $400 \text{ cm}^3/\text{g}$ de muestra) y se seca durante la noche a 70°C . Después de moler el precursor obtenido, el polvo se calcina a 550°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) en un horno de mufla durante 6 h y después se forma y tamiza con un tamiz de tamaño de 30 a 40 mallas.

Se prepara una disolución de potasio a partir de 0,31 g de K_2CO_3 en 25 cm^3 de agua desionizada.

A continuación, la muestra calcinada se impregna con esta disolución de potasio mediante la técnica IWI, se seca de nuevo a 120°C durante 2 h y, después se calcina a 550°C (10 °/min) en un horno de mufla durante 2 h.

Ejemplo comparativo: catalizador MTS comercial

5 El ejemplo comparativo es un catalizador basado en Cu comercial, optimizado para realizar la reacción de desplazamiento de gas de agua a temperatura baja y/o media.

B] Caracterización de los catalizadores

La Figura 1 ilustra los gráficos resultantes del análisis XRD de cada uno de los precursores de tipo hidrotalcita de los catalizadores ZAC1c, ZAC2c, ZAC3c, ZAC1s y ZAC2s (identificados como HT-ZAC1c, HT-ZAC2c, HT-ZAC3c, HT-ZAC1s y HT-ZAC2s).

10 La presencia de iones de carbonato o silicato, en particular los primeros, durante la precipitación dan como resultado la formación de la estructura HT, como se identifica mediante el análisis XRD. La curva del HT-ZAC3c también tiene pequeños reflejos que se pueden atribuir a una fase similar a la malaquita.

15 Como se ilustra en los gráficos de la Figura 2, la estructura de HT que contiene iones de carbonato evoluciona topotácticamente después de la calcinación, y XRD muestra sólo una fase similar a ZnO sin ninguna segregación de especies que contienen Cu, excepto la muestra con la mayor cantidad de cobre (ZAC3c), que presenta también la fase CuO. En cambio, la fase similar a ZnO es la fase principal cuando el ion de silicato se usa como ion intercalado en la preparación del precursor HT, tanto antes como después de la calcinación.

Un resumen de las propiedades físico-químicas se presenta en las tablas 1a y 1b.

20 La muestra ZAC1cK no presenta ninguna diferencia, antes y después de la reacción, en términos tanto de las fases de XRD y valores de superficie BET. En los otros casos, el efecto de sinterizado se confirma por los valores de superficie específica, que disminuyen después de la reacción casi en todas las muestras y es más evidente en las muestras ZAC1c y ZAC1s (el contenido de Cu más bajo).

Tabla 1a

Muestras		Fases	S _{BET} [m ² /g]	MSA ^b [m ² /g _{CAT}]	S _{Cu} ^b [m ² /g _{Cu}]
ZAC1c	Nuevo	ZnO	62	3,5	35
	Usado	Cu ⁰ (tr), ZnO, espinela	34	3,1	31
ZAC1cK	Nuevo	ZnO	50	2,7	27
	Usado	CuO, ZnO, espinela	34	2,1	21
ZAC2c	Nuevo	ZnO	48	4,9	25
	Usado	Cu ⁰ , ZnO, espinela	34	5,1	25
ZAC3c	Nuevo	CuO, ZnO	22	3,8	13
	Usado	Cu ⁰ , CuO, ZnO, espinela (tr)	18	3,9	13
ZAC1s	Nuevo	CuO, ZnO	129	4,7	47
	Usado	CuO, ZnO, espinela (tr)	63	3,7	37
ZAC2s	Nuevo	CuO, ZnO	110	7,1	35
	Usado	CuO, ZnO, espinela (tr)	110	6,8	34

Tabla 1b

Muestras		Fases	d_{Cu}^* [nm]	d_{ZnO}^a [nm]	D^b [%]
ZAC1c	Nuevo	ZnO	19 ^b	15	5,4
	Usado	Cu ⁰ (tr), ZnO, espinela	21 ^b	20	4,8
ZAC1cK	Nuevo	ZnO	25 ^b	21	4,1
	Usado	CuO, ZnO, espinela	32 ^b	35	3,3
ZAC2c	Nuevo	ZnO	27 ^b	15	3,8
	Usado	Cu ⁰ , ZnO, espinela	12 ^a (Cu), 27 ^b	16	3,5
ZAC3c	Nuevo	CuO, ZnO	20 ^a (CuO), 51 ^b	20	2,0
	Usado	Cu ⁰ , CuO, ZnO, espinela (tr)	14 ^b	32	2,0
ZAC1s	Nuevo	CuO, ZnO	18 ^b	28	7,2
	Usado	CuO, ZnO, espinela (tr)	63	20	5,7
ZAC2s	Nuevo	CuO, ZnO	19 ^b	21	5,4
	Usado	CuO, ZnO, espinela (tr)	16 ^a (CuO), 20 ^b	6,8	5,3

a = medido por la fórmula Debye-Scherrer; b = medido por quimisorción de N₂O; * = CuO (antes de la reacción); CuO y Cu⁰ (después de la reacción).

5 Como se ilustra en los gráficos de la Figura 3, los reflejos característicos de Cu⁰ a 43,3, 50,5 y 74,1° se observan en las muestras que contienen Cu, confirmando la activación del catalizador. Esto pasa principalmente al aumentar el contenido de Cu o después de la reacción.

El tamaño de cristal de las muestras que contienen Cu, antes y después de la reacción, se calcula mediante la fórmula de Debye-Scherrer [H. P. Klug y L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, Nueva York (USA), 1974], usando los reflejos mejor resueltos: a 36,2° para ZnO, 38,9° para CuO y a 43,3° para Cu⁰.

10 Las muestras presentan un aumento del tamaño de cristal después de la reacción, demostrando una ligera sinterización estructural de cobre y soporte. Un efecto de sinterización es evidente en las muestras que contienen Cu después de la reacción, al aumentar el contenido de Cu.

15 Las distribuciones del tamaño de poro (3-40 nm) y las isotermas, agrupadas en el TIPO IV (bucle de histéresis de TIPO H4) de la clasificación IUPAC [IUPAC. *Pure Appl. Chem.* 57 (4) (1985), 603], indican que los catalizadores de HT calcinados contienen principalmente mesoporos.

Los precursores de HT después de la calcinación se reducen antes de los ensayos catalíticos bajo condiciones MTS, para obtener la fase activa principal. Durante la etapa de reducción, la temperatura del punto caliente se controla a 220°C y nunca se debe permitir que exceda los 230°C. La presión del N₂ es de 10⁶Pa (10 bares) con una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) entre 300h⁻¹ y 400h⁻¹.

20 Un procedimiento típico comprende:

- 1) Retirar oxígeno (O₂) purgando nitrógeno (N₂) en el reactor y, después de eso, calentar el catalizador hasta 175°C (50°C/h);

- 2) Añadir un flujo de 0,8% v/v de hidrógeno (H₂), cuando se alcanza la temperatura de 175°C y se mantiene constante;

25 - 3) Aumentar gradualmente la concentración de H₂ sin que la etapa de 0,2% v/v exceda 1,2% v/v de H₂/N₂ en este punto durante 18 h;

- 4) Aumentar la temperatura de entrada hasta 220°C (15°C/h), evitando que exceda 1,5% v/v de H₂ en N₂;

5 - 5) Aumentar gradualmente la concentración de H₂ hasta 4% v/v en N₂, con etapa de 0,5% v/v y, cuando se alcanza la temperatura de 220°C y se estabiliza, comprobar que la temperatura del punto caliente del catalizador no exceda los 230°C. Si el punto caliente del catalizador excede los 250°C, el protocolo debe interrumpirse (detener la inyección de H₂/N₂, despresurizar el reactor y aplicar un barrido de N₂ de nueva aportación).

- 6) La reducción se considera completa cuando se obtiene consecutivamente un consumo de H₂ inferior a 0,2% v/v durante 2h.

10 Para las muestras que contienen Cu, es posible hipotetizar la presencia de diferentes especies que contienen Cu sobre la base de los datos bibliográficos [J.D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949), 569], con diferentes interacciones de superficie óxido-óxido. Los perfiles de H₂-TPR de todos los catalizadores ZAC calcinados muestran que, antes y después de la reacción, éstos se reducen completamente a temperaturas inferiores a 300°C con un pico típico de la reducción de las especies de Cu altamente dispersas [W.R.A.M. Robinson y J.C. Mol, *Appl. Catal.* 60 (1990), 61; G.L. Castiglioni, *Appl. Catal.* 123 (1995), 123; J. Als-Nielsen et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B97 (1995), 522; T.L. Reitz et al., *J. Catal.* 199 (2001), 193].

15 La fase similar a ZnO no se reduce bajo las condiciones experimental, de acuerdo con la bibliografía [Y.Okamoto et al., *J. Phys. Chem.* 87 (1983), 3740.], tal como lo confirma la muestra ZA3K que no se redujo bajo las condiciones de análisis.

C] Ensayo de la actividad catalítica

20 Los catalizadores de la presente invención junto con el catalizador de referencia (ZA3K) están en forma de pellets con un tamaño entre 30 y 40 mallas y se sometieron a ensayo en un reactor de flujo pistón.

El reactor tubular se calienta mediante un horno con el fin de alcanzar una temperatura entre 250°C y 350°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), medida inmediatamente a la salida del lecho catalítico, y se presuriza bajo 15×10^5 Pa (15 bares).

25 El gas seco (DG) y el vapor de agua (S) se precalientan a alrededor de 215°C y se mezclan (controlador de flujo de masa) antes de pasar sobre el catalizador. Con el fin de determinar la actividad de los catalizadores producidos por diversos ejemplos, en condiciones operacionales de desplazamiento a temperatura media (MTS), se usa una composición de DG típica que contiene 18,8% en volumen de monóxido de carbono, 4,6% en volumen de dióxido de carbono, 4,6% en volumen de metano e hidrógeno hasta 100% en volumen. Este flujo de gas y vapor de agua se pasa sobre los catalizadores pre-reducidos con una relación v/v de vapor de agua a gas seco (S/DG) de 0,55 a 0,25. La concentración de todos los componentes se mide regularmente, tanto en el gas seco de entrada como en el de salida, por medio de un cromatógrafo de gases de Perkin Elmer calibrado con respecto a una mezcla de gas de composición conocida. La velocidad espacial horaria del gas (GHSV) está entre 3.600 y 14.400 h⁻¹.

30 Se comprobó en primer lugar si un catalizador basado en Zn/Al, según el documento de patente EP 2.141.118, muestra una cantidad significativa en las condiciones operaciones de MTS. Este precursor de HT calcinado de Zn/Al tiene una relación en moles igual a 3 y se dopa con 2% en peso de K, (referido en el texto como "ZA3K").

35 Como se muestra en la Figura 4, la muestra dopada con 2% en peso de K (ZA3K) está activa a una temperatura superior a 350°C con una conversión de CO que alcanza el 40% en condición de mayor exceso de vapor de agua (S/DG = 0,55 v/v). Aunque las condiciones operacionales sean favorables, la producción de H₂ es siempre inferior al valor de conversión de CO y alcanza el valor más alto a 400°C, lo que se puede explicar por la presencia de reacciones colaterales con consumo de H₂ que son favorecidas por el alto carácter básico de superficie, con formación de producto oxigenado [K.J. Smith y R.B. Yerson, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 40; Y. Okamoto et al., *J. Phys. Chem.* 87 (1983), 3740; C. E. Hofstadt et al., *In Preparation of Catalysis III* (G. Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs, Eds), Elsevier, Amsterdam (NL), 1983.]. Esto fue confirmado por los análisis HPLC sobre los condensados líquidos que muestran una presencia significativa de productos oxigenados, principalmente metanol.

45 De modo diferente, la adición de Cu en el óxido mixto de Zn/Al proporciona una mejora real en términos de conversión de CO y producción de H₂. Todos los resultados observados bajo todas las condiciones operacionales se resumen en la Tabla 2.

50 Las muestras obtenidas a partir de precursores de HT que contienen carbonato (ZAC1c y ZAC2c) presentan el mejor rendimiento en todo el intervalo de temperaturas investigado, alcanzándose ya los valores de equilibrio de conversión de CO a 300°C. La muestra ZAC2c tiene un contenido de Cu dos veces superior al de ZAC1c (aunque sigue siendo inferior a 20% en peso), tratando de observar resultados mejorados a temperaturas entre 250 y 300°C.

	T (°C)	250	250	250	300	300	300	350	350	350	250	300
	S/DG (v/v)	0,55	0,55	0,25	0,55	0,55	0,25	0,55	0,55	0,25	0,55	0,55
	τ (s)*	0,50	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	0,50	0,25

ZAC1c	Conv. de CO (%)	76,4	89,4	57,6	92,5	92,7	75,5	88,1	88,0	60,2	72,0	83,3
	Producción de H ² (%)	75,6	88,7	54,7	90,6	91,7	72,6	85,9	86,1	5,8	70,1	82,8
ZAC2c	Conv. de CO	85,5	92,4	68,1	91,9	92,2	76,7	87,4	86,8	69,2	78,2	81,6
		95,8	86,3	67,0	91,1	91,6	74,2	80,0	84,4	67,2	75,6	79,5
ZAC3c	Conv. de CO	24,1	37,3	20,7	47,5	61,8	43,0	68,8	74,5	56,9	17,4	26,8
		24,0	37,3	23,9	44,9	63,5	41,6	69,2	74,7	57,4	15,8	24,6
ZAC1cK	Conv. de CO	32,4	49,7	30,9	61,9	76,3	58,7	79,8	85,5	65,2	22,0	33,8
		33,5	50,1	29,4	62,3	75,8	59,6	79,6	86,5	66,2	21,8	35,7
ZAC1s	Conv. de CO	25,3	30,7	15,2	42,8	58,6	37,4	64,6	59,5	42,0	6,4	10,0
		25,7	33,3	15,0	42,1	57,9	37,4	65,1	62,1	44,7	4,8	10,8
ZAC2s	Conv. de CO	15,5	15,4	8,2	47,7	36,2	27,4	64,3	55,3	39,4	10,1	10,9
		15,4	15,2	8,0	46,1	34,9	22,9	66,2	54,9	39,1	11,9	11,2

* τ (s): tiempo de contacto (en segundos)

Tabla 2 - Resumen de todos los resultados en términos de conversión de CO y producción de H₂.

5 Como se esperaba, la disminución de la relación S/DG tiene un efecto negativo en todas las temperaturas, aunque es significativo sólo a 250°C donde la conversión de CO disminuye de 89 a 58% (ZAC1c) y de 92 a 68% (ZAC2c) disminuyendo el valor S/DG de 0,55 a 0,25.

A temperaturas superiores a 300°C, el efecto de la relación S/DG sobre la actividad de los catalizadores ZAC1c y ZAC2c es insignificante, estando los valores de conversión de CO y producción de H₂ siempre cerca de los valores de equilibrio. Los rendimientos catalíticos en la reacción de desplazamiento de gas de agua están fuertemente afectados por la relación S/DG para todos los otros catalizadores.

10 El efecto del tiempo de contacto (τ) es significativo a 350°C para los catalizadores derivados de carbonato que tienen un contenido de Cu superior a 20% en peso y para todos los catalizadores derivados de silicato.

15 Teniendo en cuenta que la GHSV es superior en los valores industriales típicos, la actividad de los catalizadores derivados de carbonato en la reacción WGS está ligeramente afectada por el tiempo de contacto: a 300°C, porque la conversión de CO sólo disminuye si se usa el valor de tiempo de contacto más bajo (0,25 seg), mientras que a 250°C

20 alcanza 90% (ZAC2c) con un tiempo de contacto de 1,0 seg. A 300°C, sólo una disminución drástica del tiempo de contacto produce una disminución, tanto en el valor de conversión de CO como en el valor de producción de H₂. La selectividad es máxima en los productos de gas de síntesis, mientras que se ha observado menor formación de subproductos (es decir, metanol) y ninguna formación de carbono. La producción de H₂ sigue prácticamente la misma tendencia de la conversión de CO: este resultado, junto con los valores de la selectividad de CO₂ (siempre superior a 97%), permite excluir la presencia de reacciones colaterales significativas. Por lo tanto, la actividad de las muestras sometidas a ensayo parece verse afectada por los parámetros termodinámicos (exceso de vapor de agua) y cinéticos (tiempo de contacto τ), en particular a 250°C. Sin embargo, se espera que estas muestras alcancen el valor de equilibrio de conversión de CO a 250°C, usando los valores de tiempo de contacto convencionales de las plantas industriales.

25 Como se ilustra en el gráfico de la Figura 5, sólo existe una correlación aproximada entre la superficie específica de Cu⁰ y la actividad catalítica (Fig.5).

30 Para las muestras obtenidas a partir de precursores de HT que contienen carbonato, después de un primer ligero aumento, se puede observar una disminución drástica en el mayor contenido de Cu, aunque el efecto sobre la superficie específica metálica (MSA) es significativamente inferior al de la actividad catalítica.

Para las muestras obtenidas a partir de precursores de HT que contienen silicato, la disminución de la conversión de CO es significativamente mayor, en comparación con las muestras anteriores, que las programadas en base a la superficie específica metálica. Esto sugiere la existencia de efectos sinérgicos entre las fases que contienen Cu y Zn, favorecidas por la naturaleza específica de los precursores.

5 **D] Estabilidad de los catalizadores**

La posible desactivación de los catalizadores se estudia a 300°C durante un período de 100 h, usando el tiempo de contacto más favorable (1,0 seg), pero en condiciones duras en términos del valor de S/DG (0,25 v/v). Todos los catalizadores preparados muestran una estabilidad óptima con tiempo en servicio (tos), particularmente los catalizadores derivados de la calcinación de precursores de HT de carbonato. Se observa el mismo comportamiento, en términos de estabilidad, para todas las muestras investigadas, (ejemplos 1 a 6). Puesto que estos valores de equilibrio se alcanzan en condiciones más suaves, estos resultados sugieren un buen rendimiento de los catalizadores en las condiciones operacionales de desplazamiento a temperatura media.

La Figura 6 ilustra los resultados al usar una muestra ZAC1c. El largo ensayo demuestra la estabilidad de los rendimientos de este catalizador con tiempo en servicio (ToS) bajo condiciones forzadas en términos de la relación de S/DG (0,25 v/v) y del tiempo de residencia (1,0 seg). La composición de Dg de salida se aproxima a una de equilibrio y permanece estable durante el largo ensayo. La cantidad de CO aumentó sólo de 0,7% después de 100 h de ToS, demostrando un comportamiento muy estable del catalizador ZAC1c también bajo condiciones de desplazamiento forzadas.

15 **E] Comparación entre los catalizadores según la invención y el catalizador ZA3K**

20 Se estudia la actividad y selectividad de los siete catalizadores de HT calcinados en la reacción WGS llevada a cabo a temperatura media. Las siguientes figuras ilustran claramente el mejor rendimiento de los catalizadores que contienen Cu derivados de la calcinación de precursor que contiene carbonato, en términos de actividad y selectividad, bajo condiciones industriales típicas, entre 250°C y 350°C.

25 Como se ilustra en la Figura 4, la muestra sin cobre ZA3K presenta una actividad relativamente buena a alta temperatura, pero la conversión de CO está asociada al consumo de H₂, debido a la presencia significativa de reacciones colaterales con formación de productos oxigenados (principalmente metanol), atribuible a su alto carácter básico. Por lo tanto, no parece realmente adecuado como catalizador para los procedimientos de desplazamiento de gas de agua.

30 Los catalizadores se obtienen a partir de estructura de hidrotalcita que contiene Cu, Zn, Al y que tiene carbonato o silicato como aniones intercapa, después de la calcinación y la activación del metal por reducción.

35 Como se ilustra en las Figuras 7A, 7B y 7C, los catalizadores ZAC obtenidos a partir de precursores de HT que contienen silicato son selectivos pero insuficientemente activos, mientras que los catalizadores ZAC obtenidos a partir de precursores de HT que contienen carbonato con carbonato como anión intercapa, son altamente activos y selectivos. Todos los catalizadores basados en Cu sometidos a ensayo obtenidos a partir de precursores de HT que contienen carbonato muestran rendimientos muy buenos en todas las condiciones operacionales, independientemente de los valores adoptados de la relación S/DG y el tiempo de contacto, particularmente cuando el contenido de Cu es inferior a 20% en peso. A 250°C, se observa una marcada dependencia de las condiciones operacionales, principalmente relacionada con la relación S/DG. Tanto ZAC1c como ZAC2c son los catalizadores más activos, con valores de conversión de CO cercanos a los de equilibrio, independientemente de la relación S/DG, cuando la temperatura es superior a 300°C.

40 Además, ambos catalizadores también muestran la misma disminución de superficie específica BET después de la reacción, aunque prácticamente sin sinterización de los cristallitos de Cu⁰, justificando su comportamiento estable con tiempo en servicio después de 100 h.

45 En conclusión, incluso si el catalizador ZA3K es capaz de convertir parcialmente CO pero con un consumo significativo de H₂ debido a las reacciones colaterales, los diversos catalizadores ZAC, los cuales todos contienen cobre, muestran rendimientos significativamente mejores, debido al efecto promotor de este metal. La muestra ZAC2c se puede considerar el mejor catalizador, adecuado también para valores no convencionales de la relación S/DG. Los muy buenos rendimientos en las condiciones de MTS, asociados con una buena estabilidad térmica, justifican el uso de catalizadores ZAC en procedimientos WGS, con el fin de minimizar el fenómeno de sinterización y reacciones colaterales con consumo de H₂.

50 **F] Comparación con un catalizador comercial**

55 Como se ilustra en la Figura 8, las actividades catalíticas de los catalizadores preparados según la presente invención se compararon con un catalizador comercial ampliamente difuso, demostrando mejores rendimientos, cercanos a los valores de equilibrio, para los mejores catalizadores, obtenidos a partir de precursores de HT que contienen carbonato, con contenidos de Cu inferiores a 20% en peso. Estos catalizadores muestran también una muy buena estabilidad con tiempo en servicio.

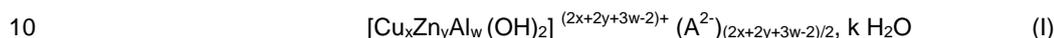
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un compuesto que comprende las siguientes etapas:

- Una etapa A durante la cual una disolución acuosa que contiene conjuntamente, nitrato de aluminio, nitrato de cinc y nitrato de cobre se prepara mezclando dichas sales de nitrato en las proporciones en moles deseadas, con agua;

5 - Una etapa B durante la cual, dicha disolución obtenida en la etapa A se mezcla con una disolución acuosa de sal de sodio de ácido hidrógeno carbónico a 60°C, manteniéndose el pH entre 8 y 10, preferiblemente alrededor de 9, para producir un precipitado;

- Una etapa C durante la cual, dicho precipitado obtenido en la etapa B, se aísla por filtración, se lava y después se seca para formar el compuesto de tipo hidrotalcita esperado de fórmula (I).



En donde:

- (A²⁻) representa, o bien un anión carbonato o un anión silicato,

- x > 0,

- y > 0,

15 - w > 0,

- [(x + y) = (1-w),

- 1 < [(x+y)/w] < 5, y

- 1/99 ≤ x/y ≤ 1/2.

20 - Una etapa F durante la cual el polvo de un compuesto de tipo hidrotalcita de la fórmula (I) se calcina a 550°C durante 6 horas;

- Una etapa G durante la cual el polvo calcinado obtenido en la etapa F se reduce con hidrógeno, a una temperatura inferior a 230°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación atómica x/y es ≤ 1/5.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación atómica x/y es ≥ 1/10.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación atómica [(x+y)/w] es mayor que o igual a 2.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación atómica [(x+y)/w] es menor que o igual a 3.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende:

30 - Una etapa D durante la cual dicho compuesto de tipo hidrotalcita de dicha fórmula (I) como se definió anteriormente, obtenido en la etapa C, se muele para formar un polvo de partículas de dicho compuesto de tipo hidrotalcita de dicha fórmula (I).

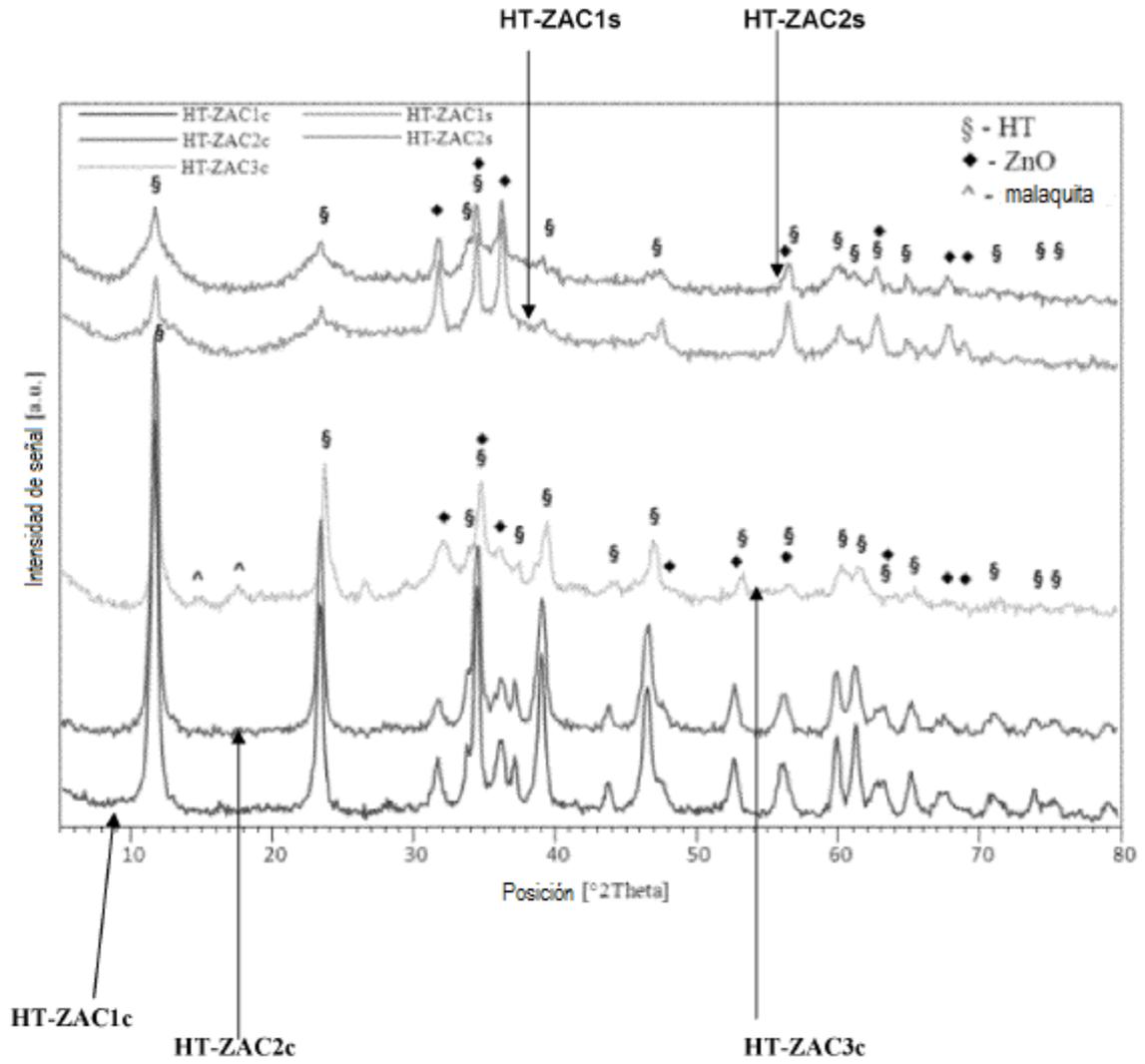


Figura 1 - Patrones de XRD de los precursores de HT.

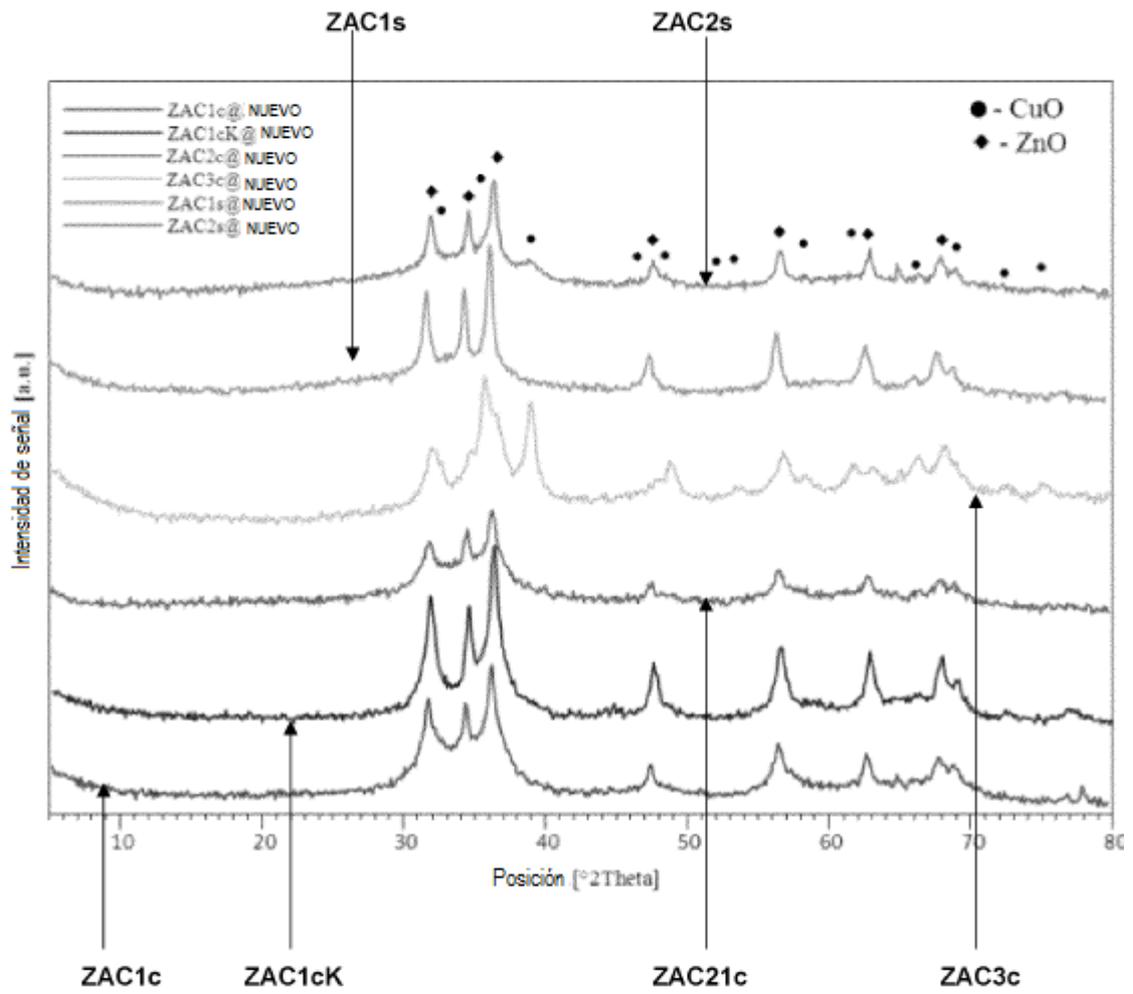


Figura 2 - Patrones de XRD de los precursores de HT calcinados antes de la reacción.

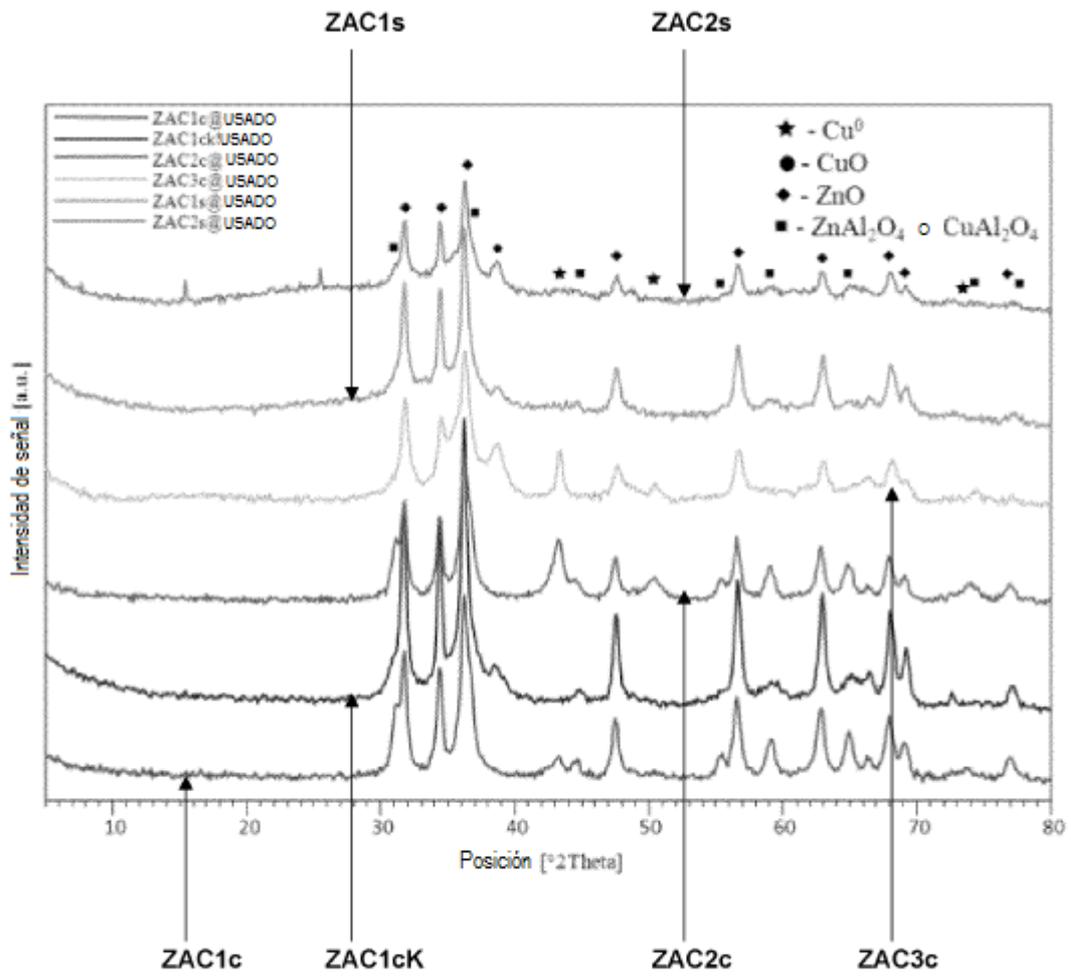


Figura 3 -Patrones de XRD de los precursores de HT calcinados después de la reacción.

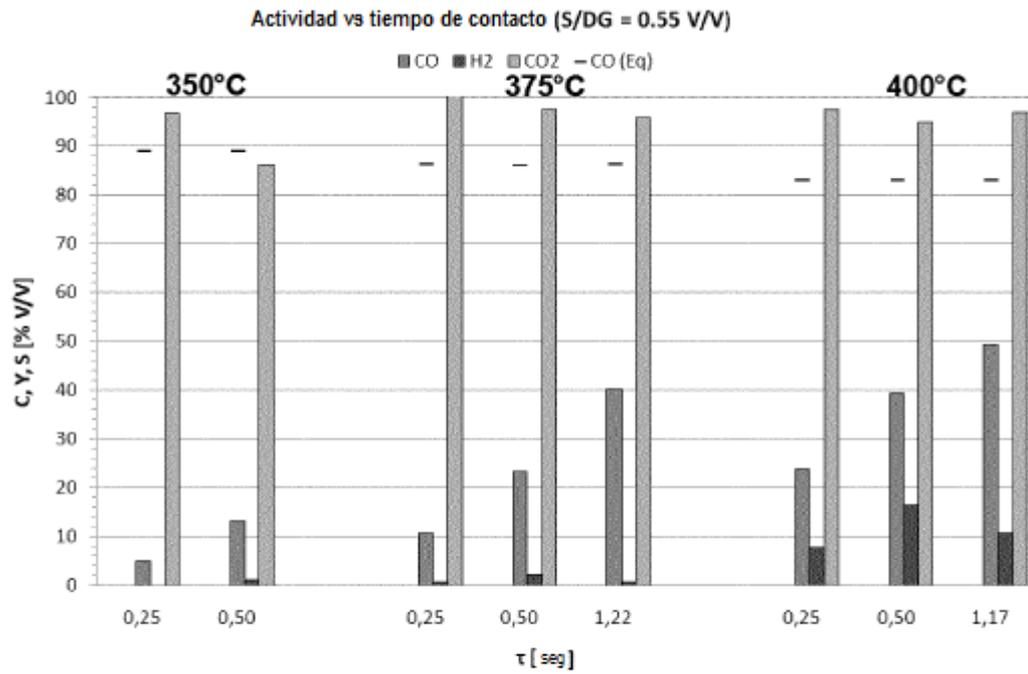


Figura 4 - Actividad de ZA3K (conversión de CO, producción de H₂, selectividad de CO₂) en función de los valores de la relación S/DG y del tiempo de contacto (en comparación con la conversión de CO en equilibrio (-)).

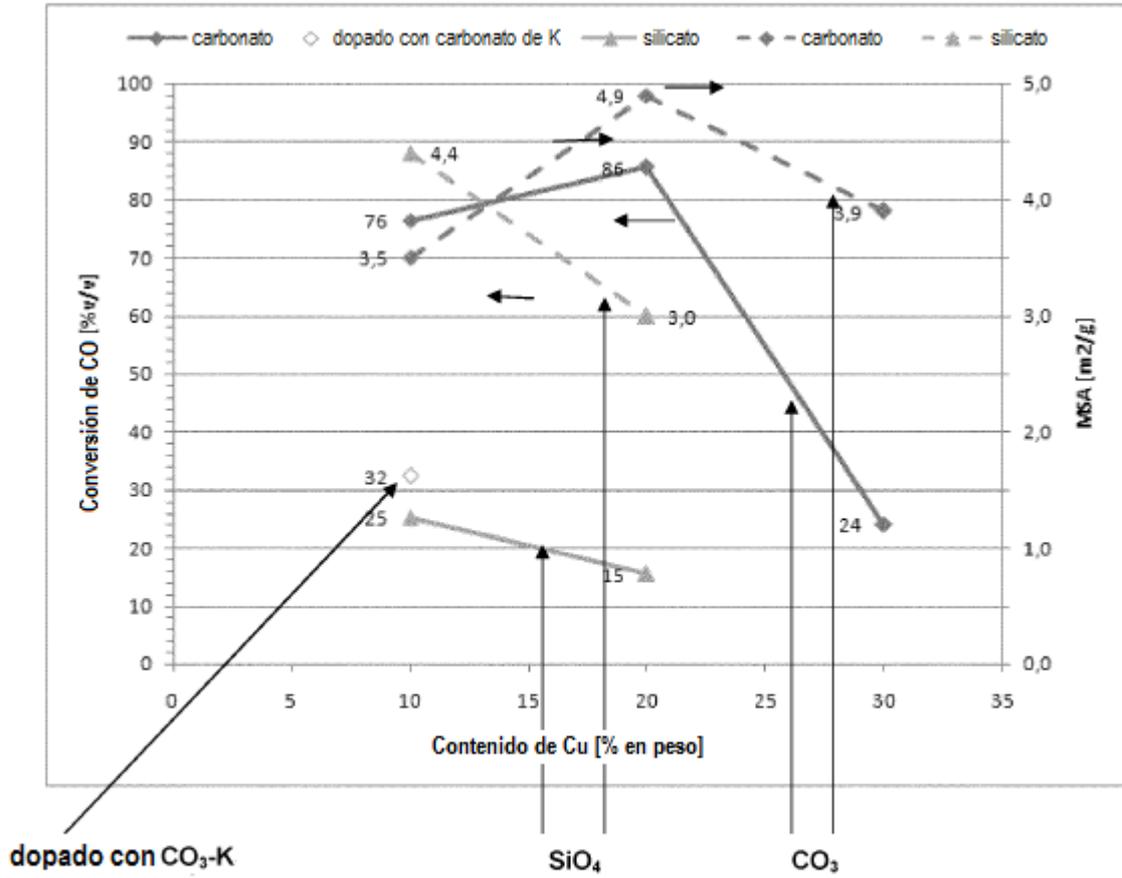


Figura 5 - Conversión de CO (línea continua) y valor de superficie específica metálica de Cu (MSA) (m^2/g_{cat} , línea discontinua) en función del contenido de Cu para todas las muestras nuevas. [DG = H₂/CO/CH₄/CO₂ = 72,0/18,8/4,6/4,6 % en vol. a T = 300°C; P = 15 bares; S/DG = 0,25 v/v; tiempo de contacto = 1,0 s].

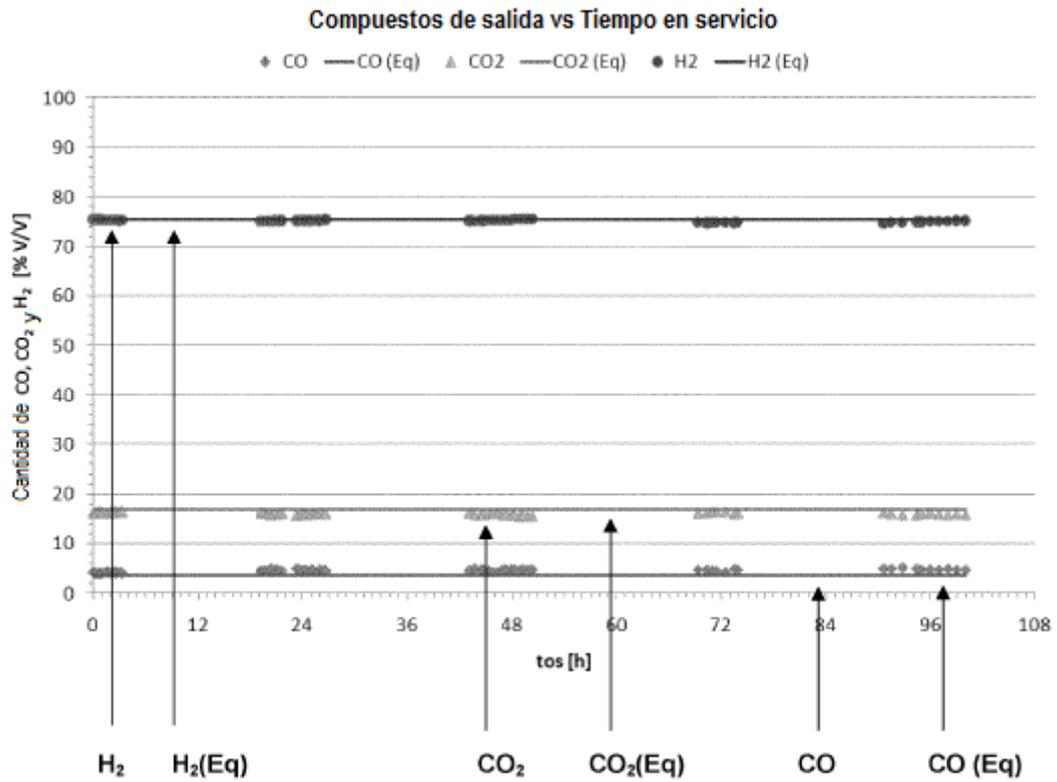


Figura 6 - Ensayo de estabilidad de ZAC1c en el procedimiento de MTS llevado a cabo con las siguientes condiciones operacionales: DG = H₂/CO/CH₄/CO₂ = 72,0/18,8/4,6/4,6 % en vol. a T = 300°C; P = 15 bares; S/DG = 0,25 v/v; tiempo de contacto = 1,0 s.

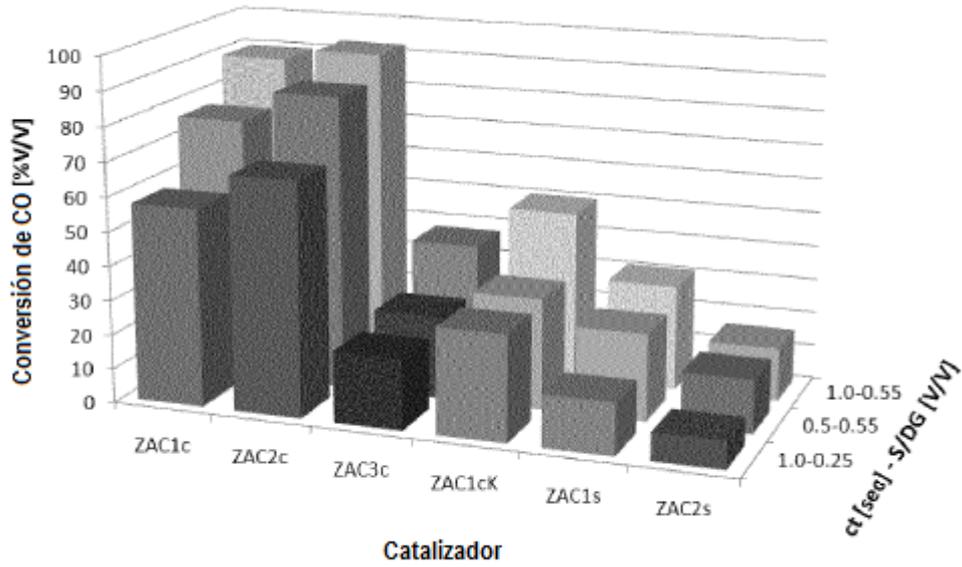


Figura 7A - Actividad catalítica a 250°C ($H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72,0/18,8/4,6/4,6$; $P = 15$ bares).

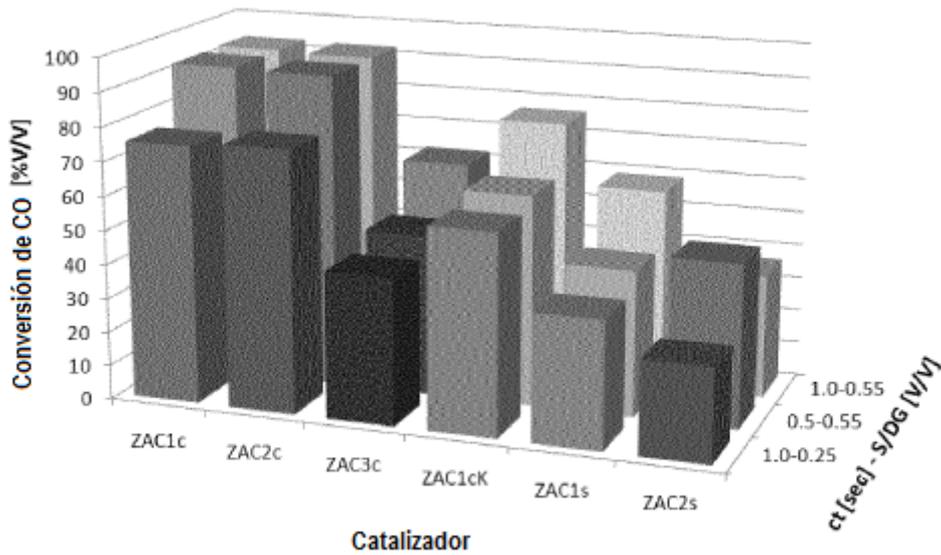


Figura 7B - Actividad catalítica a 300°C ($H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72,0/18,8/4,6/4,6$; $P = 15$ bares).

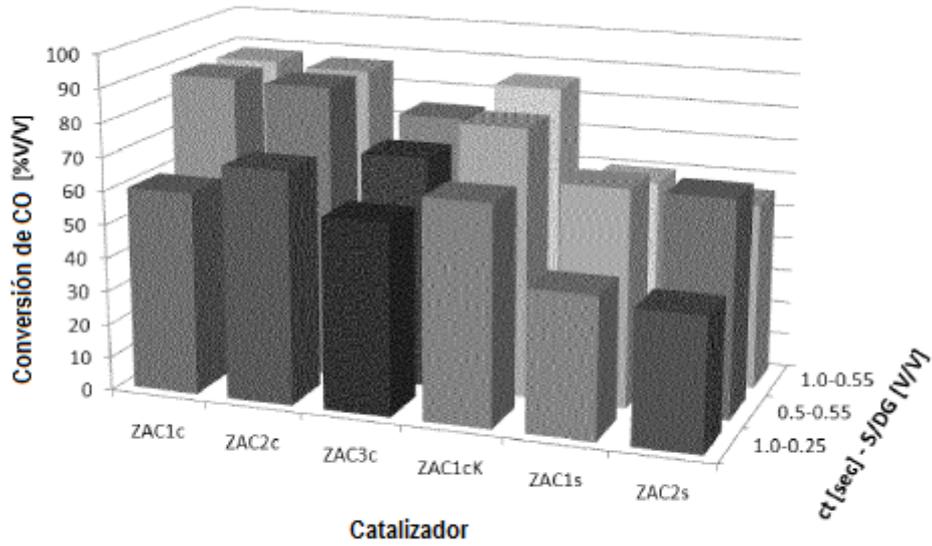


Figura 7C - Actividad catalítica a 350 °C ($H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72,0/18,8/4,6/4,6$; $P = 15$ bares).

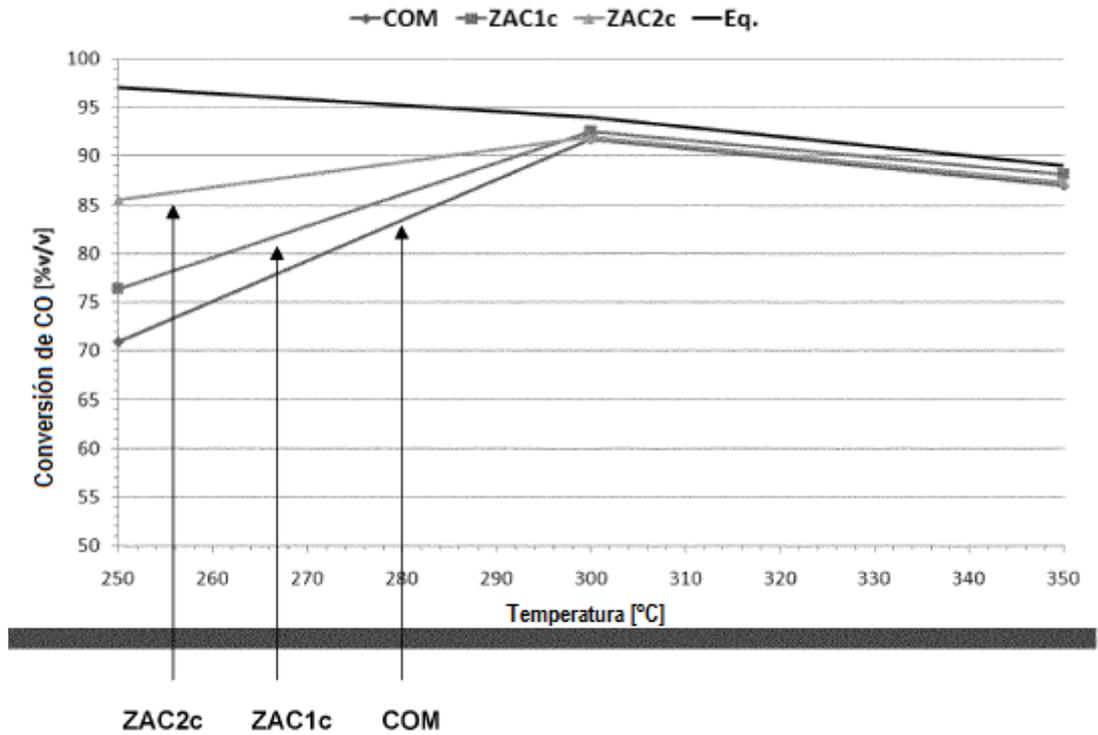


Figura 8 - Comparación de conversión de CO entre ZAC1c, ZAC2c v un catalizador MTS comercial ($H_2/CO/CH_4/CO_2=72,0/18,8/4,6/4,6$; $P = 15$ bares; $S/DG = 0,55$; tiempo de contacto = 0,5 seg).