

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 900**

21 Número de solicitud: 201990013

51 Int. Cl.:

**B01J 23/883** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**B01J 23/75** (2006.01)

**B01J 23/40** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**07.08.2017**

30 Prioridad:

**05.08.2016 KR 10-2016-0100271**

**07.08.2017 KR 10-2017-0099675**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**19.02.2019**

71 Solicitantes:

**KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY (50.0%)  
291, Daehak-ro Yuseong-gu  
34141 Daejeon KR y  
SAUDI ARAMCO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**YAVUZ, Cafer Tayyar;  
OZDEMIR, Ercan;  
SONG, Youngdong;  
HARALE, Aadesh y  
FADHEL, Bandar**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

54 Título: **CATALIZADOR DE REFORMADO SECO QUE USA UN SOPORTE DE ÓXIDO METÁLICO Y PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR GAS DE SÍNTESIS USANDO EL MISMO**

57 Resumen:

Catalizador de reformado seco que usa un soporte de óxido metálico y procedimiento para preparar gas de síntesis usando el mismo.

La presente invención se refiere a un catalizador de reformado seco en el que un material activo está impregnado sobre la superficie de un soporte de óxido metálico y el material activo está envuelto en un tensioactivo, a un procedimiento de preparación del mismo, y a un procedimiento para producir un gas de síntesis usando el catalizador. Puesto que el tensioactivo sobre la superficie del material activo previene la sinterización del material activo y el recubrimiento con carbono de la superficie del material activo, el catalizador de reformado seco exhibe una alta actividad a temperatura elevada durante un largo periodo de tiempo sin tener que usar un metal precioso y, por tanto, es útil para la producción de un gas de síntesis.

[FIG. 3]



ES 2 700 900 A2

## DESCRIPCIÓN

**CATALIZADOR DE REFORMADO SECO QUE USA UN SOPORTE DE  
ÓXIDO METÁLICO Y PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR GAS DE  
SÍNTESIS USANDO EL MISMO**

5 **CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un catalizador de reformado seco que comprende un soporte de óxido metálico y a un procedimiento para producir un gas de síntesis usando el mismo y, más en particular, a un catalizador en el que las nanopartículas de material activo, cuya superficie está cubierta con un

10 tensioactivo, están uniformemente dispersadas sobre la superficie del óxido metálico, y que es estable incluso a alta temperatura y exhibe una gran actividad, y a un procedimiento para producir un gas de síntesis usando el mismo.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

15 El aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera causa diversos problemas. De ahí que se han venido realizando activamente en todo el mundo investigaciones para convertir el dióxido de carbono en sustancias útiles. En particular, la reacción de reformado seco de metano es una reacción que produce un gas de síntesis (una mezcla de hidrógeno y monóxido de

20 carbono) industrialmente útil mediante la reacción de dióxido de carbono con metano a alta temperatura en presencia de un catalizador, y se ha venido estudiando extensamente a nivel mundial ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ,  $\Delta H^\circ_{298} = 247,3 \text{ kJ/mol}$ ). El gas de síntesis así producido se puede aplicar directamente a reacciones para la síntesis de varias sustancias químicas o hidrocarburos y,

25 por tanto, tiene un alto valor añadido. A pesar de esta ventaja, no se ha podido

usar de forma práctica debido a la inestabilidad del catalizador y a la baja actividad del mismo. La reacción de reformado seco de metano muestra una conversión mayor a medida que aumenta la temperatura y, por tanto, la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura de 600 °C o superior en presencia de un catalizador a fin de obtener un producto de alta pureza. Sin embargo, cuando el catalizador se expone a una temperatura elevada durante un tiempo prolongado, el metal activo se sinteriza para reducir su superficie activa, o bien la superficie del metal activo se cubre con carbono como producto de una reacción secundaria sobre la superficie y, por tanto, la actividad tiende generalmente a disminuir en el tiempo. En general, el uso de metales preciosos reduce la extensión de las reacciones secundarias y la sinterización y, por tanto, puede mantener la estabilidad del catalizador durante un tiempo prolongado. Sin embargo, puesto que estos metales preciosos son muy costosos, se están efectuando intentos diversos para sintetizar catalizadores que usen materiales económicos (Pakhare, *D. et al.*, *Chem Soc Rev* 2014, 43 (22), 7813-7837; Xie, *T. et al.*, *Chem Commun* 2014, 50 (55), 7250-7253; Kawi, *S. et al.*, *Chemsuschem* 2015, 8 (21), 3556-3575).

De acuerdo con esto, los presentes inventores han realizado considerables esfuerzos para resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, han descubierto que cuando el níquel y el molibdeno se usan conjuntamente con el óxido de magnesio en síntesis de catalizadores, se puede preparar un catalizador que exhibe una gran estabilidad y actividad durante un largo periodo de tiempo sin desactivarse incluso a temperatura elevada, sin tener que usar un metal precioso, y se puede producir un gas de síntesis usando el catalizador, completando de este modo la presente

invención.

### **SUMARIO DE LA INVENCION**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador que exhiba una gran estabilidad y actividad durante un largo periodo de tiempo sin desactivarse incluso a temperatura elevada, y un procedimiento para preparar el mismo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un gas de síntesis usando el catalizador.

Para conseguir el objeto anterior, la presente invención proporciona un catalizador de reformado seco en el que un material activo está impregnado sobre la superficie de un soporte de óxido metálico y el material activo está envuelto en un tensioactivo.

La presente invención proporciona también un procedimiento de preparación de un catalizador que comprende: (a) obtener una mezcla disolviendo un precursor del material activo, un soporte de óxido metálico y un tensioactivo en un disolvente poliol; y (b) preparar un catalizador en el que el material activo se impregna sobre la superficie del soporte de óxido metálico añadiendo un agente reductor a la mezcla.

La presente invención proporciona también un procedimiento para el reformado seco de metano que comprende producir un gas de síntesis compuesto por hidrógeno y monóxido de carbono haciendo reaccionar metano con dióxido de carbono a una temperatura de 600 a 800 °C en presencia del catalizador de reformado seco.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La FIG. 1 es una imagen de un microscopio electrónico de transmisión

(TEM) de un catalizador preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIG. 2 es una vista esquemática de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la presente invención.

La FIG. 3 es una vista esquemática de un catalizador preparado en el  
5 Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIG. 4 es una imagen de difracción de rayos X de un catalizador preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIG. 5 es una curva de adsorción de nitrógeno de un catalizador preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

10 La FIG. 6 muestra los resultados de la medición de la actividad de reacción dependiente de la temperatura de un catalizador preparado en el Ejemplo 1.

La FIG. 7 muestra los resultados de la medición de la velocidad de conversión dependiente de la temperatura de un catalizador preparado en el Ejemplo 1.

15 La FIG. 8 muestra los resultados de la medición de la estabilidad dependiente del tiempo de un catalizador preparado en el Ejemplo 1.

### **MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION**

A menos que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que  
20 los comprendidos generalmente por un experto habitual en la técnica a la que pertenece la invención. De forma general, la nomenclatura usada en el presente documento y los procedimientos experimentales que se describirán más adelante, son aquellos bien conocidos y comúnmente empleados en la técnica.

25 En la presente invención, se pudo confirmar que se podía preparar un

catalizador que no mostrara una disminución de actividad mediante un procedimiento nuevo en lugar de un procedimiento general de síntesis de catalizadores tal como la impregnación húmeda, la calcinación o la reducción, y que cuando se preparaba un catalizador de reformado seco en el que un material activo está impregnado sobre la superficie de un soporte de óxido metálico y el material activo está envuelto en un tensioactivo, el tensioactivo sobre la superficie del material activo prevenía la sinterización del material activo y el recubrimiento con carbono de la superficie del material activo, de modo que el catalizador de reformado seco podía exhibir una alta actividad a temperatura elevada durante un largo periodo de tiempo sin tener que usar un metal precioso.

Por tanto, en un aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador de reformado seco en el que un material activo está impregnado sobre la superficie de un soporte de óxido metálico y el material activo está envuelto en un tensioactivo. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la presente invención se muestra de forma esquemática en la FIG. 2.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco, que comprende: (a) obtener una mezcla disolviendo un precursor del material activo, un soporte de óxido metálico y un tensioactivo en un disolvente poliol; y

(b) preparar un catalizador en el que el material activo se impregna sobre la superficie del soporte de óxido metálico añadiendo un agente reductor a la mezcla.

En la presente invención, el óxido metálico puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,

CrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, ZnO, CaO, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, Tl<sub>2</sub>O, BeO, CdO, TiO, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>, y se usa preferentemente SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub> o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como óxido metálico, si bien no se limita a los mismos.

Además, el material activo puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en un metal activo tal como níquel (Ni), cobalto (Co), rutenio (Ru), paladio (Pd), iridio (Ir), platino (Pt) y rodio (Rh), y carburo de molibdeno (Mo<sub>2</sub>C).

El material activo puede comprender adicionalmente un promotor tal como el molibdeno (Mo). El molibdeno (Mo) por sí mismo no exhibe actividad pero actúa como promotor que facilita la distribución del material activo o cambia el estado energético del material activo a fin de mejorar adicionalmente la eficacia del catalizador. Preferentemente, se usa níquel (Ni) y/o molibdeno (Mo) como material activo, si bien no se limita a los mismos.

Además, el tensioactivo puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP), oleilamina, ácido oleico, bencil éter, trioctilfosfina, octadecilamina, hexadecilamina, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), polietilenglicol (PEG), 1,2-hexadecanodiol y 1-octadeceno.

Preferentemente, se usa polivinilpirrolidona (PVP) como tensioactivo, si bien no se limita a la misma.

El agente reductor usado en el procedimiento de preparación del catalizador de reformado seco de la presente invención puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en hidrazina, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) y diborano. Preferentemente, se usa hidrazina

como agente reductor si bien no se limita a la misma.

El disolvente poliol usado en el procedimiento de preparación del catalizador de reformado seco de la presente invención puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TrEG), polietilenglicol (PEG), propanodiol (PDO), butanodiol (BD), pentanodiol (PD), glicerol (GLY) y pentaeritritol (PE).

La proporción en peso del material activo: el soporte de óxido de magnesio: el tensioactivo puede ser de 0,01 a 40:59,6 a 99,5:0,04. En este intervalo el catalizador tiene ventajosamente una actividad elevada y una estabilidad de larga duración, y cuando la proporción en peso está fuera de este intervalo, surge el problema de que la actividad del catalizador disminuye rápidamente a medida que progresa la reacción.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, se proporciona un catalizador de reformado seco de níquel-molibdeno en el que el níquel y el molibdeno están impregnados sobre la superficie de un soporte de óxido de magnesio y el níquel está envuelto en un tensioactivo, teniendo el catalizador un contenido de níquel del 0,01 al 100 % en peso y un contenido de molibdeno del 99,9 al 0 % en peso. El catalizador de reformado seco de níquel-molibdeno de acuerdo con la presente invención se muestra de forma esquemática en la FIG. 3.

Asimismo, el catalizador de acuerdo con la presente invención puede tener la fórmula  $Ni_{10}Mo_2@MgO$ .

Un precursor de níquel en el procedimiento de preparación del catalizador de reformado seco de níquel-molibdeno de acuerdo con la presente invención puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en  $NiCl_2$ ,

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, NiBr<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub>, NiF<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, y Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, y un precursor de molibdeno puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en Mo(CO)<sub>6</sub>, MoO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub>, ZnMoO<sub>4</sub>, y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O.

- 5 El catalizador de reformado seco preparado puede tener un área de poros de 0 a 5000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 10 a 3000 m<sup>2</sup>/g, y una conversión del 95 al 98 %, y se puede usar para la reacción de reformado seco de metano. Dentro del intervalo de áreas de poros el metal activo puede estar soportado. Cuanto mayor es el área de poros, más material activo puede estar soportado.
- 10 En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para el reformado seco de metano que comprende producir un gas de síntesis compuesto por hidrógeno y monóxido de carbono haciendo reaccionar metano con dióxido de carbono a una temperatura de 600 a 800 °C en presencia del catalizador de reformado seco.
- 15 El procedimiento de reformado seco de metano se puede llevar a cabo a una presión elevada de 0,1 a 3 MPa (1 a 30 bar), preferentemente de 0,1 a 2 MPa (1 a 20 bar), más preferentemente de 0,1 a 1,6 MPa (1 a 16 bar).

### **EJEMPLOS**

20 En adelante en el presente documento la presente invención se describirá con más detalle con referencia a ejemplos. Será obvio para el experto habitual de la técnica que estos ejemplos son para fines ilustrativos solamente y no se ha de interpretar que limitan el alcance de la presente invención.

#### Ejemplo 1: Preparación del catalizador Ni<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>@MgO

25 Se usaron etilenglicol (Samchun Chemicals), cloruro de níquel hidrato (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Samchun Chemicals), heptamolibdato de amonio tetrahidrato

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Samchun Chemicals) y polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich). Se usaron NaOH (Samchun Chemicals), hidrazina (Sigma Aldrich) y óxido de magnesio como hielo seco y metal de magnesio.

En primer lugar, se disolvieron 0,404 g de un precursor de níquel y 36 mg de un precursor de molibdeno en 1 ml de agua y 24 ml de etilenglicol, y después se añadieron 0,38 g de PVP, seguido de agitación. Se añadieron 0,9 g de óxido de magnesio a la solución, que se agitó después, tras lo cual se elevó la temperatura de la solución hasta 80 °C. A la solución se añadió una solución de hidrazina (1,7 g de hidrazina/5 ml de etilenglicol), y cuando la solución cambió de color, se añadió una solución de 136 mg de NaOH en 10 ml de etilenglicol. A medida que el color de la solución viraba gradualmente a negro, los iones níquel y molibdeno se reducían y se impregnaban sobre la superficie del óxido de magnesio. Tras 1 hora de agitación, la solución se lavó con agua y se secó, obteniendo de este modo un catalizador.

#### 15 Ejemplo 2: Caracterización de la reacción para producir gas de síntesis usando el catalizador

El catalizador sinterizado se analizó mediante TEM y, como resultado, se confirmó que el níquel y el molibdeno estaban distribuidos uniformemente sobre la superficie del óxido de magnesio y que el níquel metálico como material activo estaba envuelto en el tensioactivo PVP.

La FIG. 4 muestra el resultado de las mediciones de difracción de rayos X. Tal como se muestra en la FIG. 4, se encontraron Ni y MgO. La concentración de Ni era relativamente baja y, por tanto, la intensidad del pico era relativamente más débil que la del MgO. No se detectó Mo en los resultados de XRD debido a su baja concentración. Para determinar el contenido exacto de

metal se analizaron los elementos contenidos en el catalizador mediante ICP (plasma de acoplamiento inductivo) y análisis elemental. Como resultado se confirmó, tal como se muestra en la Tabla 1 siguiente, que el contenido de níquel era del 7,09 % y el contenido de molibdeno del 1,55 %. Además, la PVP usada como tensioactivo cubría la superficie del material activo y, por tanto, el contenido detectado de nitrógeno y carbono era del 4,42 % y del 0,15 %, respectivamente. Para medir la porosidad, el catalizador se adsorbió con nitrógeno líquido a 77 K y se midió la cantidad adsorbida del nitrógeno líquido. Como resultado se mostró que la porosidad del catalizador no era alta (20 m<sup>2</sup>/g), aunque la actividad del catalizador era elevada (FIG. 5).

A fin de examinar el efecto de la temperatura sobre el catalizador, se colocaron 50 mg del catalizador sintetizado en un reactor de tubo de cuarzo, y se midió la actividad del catalizador dependiente de la temperatura mientras se modificaba la temperatura de reacción (FIG. 6). La temperatura de operación era de 600 a 800 °C. La composición de los reactantes era CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:He = 1:1:8, y el caudal era de 50 ml/min. La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) era de 60 l/g<sub>cat</sub>. La velocidad de conversión se midió mediante cromatografía de gases (Simadzu, GC Tracera). Tal como se muestra en la FIG. 6, la velocidad de conversión aumentaba al aumentar la temperatura, y el catalizador mostraba una conversión del CO<sub>2</sub> del 95 % y una conversión del CH<sub>4</sub> del 98 % a 800 °C.

Tal como se muestra en la FIG. 7, se podía observar que la relación H<sub>2</sub>/CO del producto aumentaba al aumentar la temperatura y llegaba a 0,96, que se aproxima al valor teórico de 1, a 800 °C.

A fin de examinar la estabilidad del catalizador durante la reacción, se midió

la conversión dependiente del tiempo de los reactantes a una temperatura elevada de 800 °C (FIG. 8). Se usaron 100 mg del catalizador para una composición de reactantes de CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:He = 1:1:8 a un caudal de 20 ml/min, y se midió la velocidad de conversión de los reactantes. La WHSV era de 5 12 l/g<sub>cat</sub>h. Como resultado, el catalizador mostraba un rendimiento constante sin ningún cambio de la velocidad de conversión durante 65 horas. Los resultados obtenidos tras 65 horas no eran significativamente diferentes de los resultados de la primera medición, lo que sugiere que el catalizador es estable incluso cuando se usa en la reacción durante 65 horas o más.

10 Tabla 1

	Ni	Mo	Mg	C	N	H	O
Ni <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> @MgO	7,09 %	1,55 %	40,22 %	4,42 %	0,15 %	1,51 %	31 %

Además, a fin de examinar la estabilidad del catalizador durante una reacción a presión elevada, se midió la velocidad de conversión de los reactantes a una presión de 0,1 a 1,6 MPa (1 a 16 bar) (Tabla 2). Se usaron 15 3,7 g del catalizador con la condición de CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:He = 41,66 ml/min: 41,66 ml/min:16,68 ml/min, y se midió la velocidad de conversión de los reactantes. Se confirmó que cuando el metano y el dióxido de carbono se hacían reaccionar a presión elevada en presencia de un catalizador de reformado seco, podían convertirse en un gas de síntesis compuesto por 20 hidrógeno y monóxido de carbono.

Tabla 2

Temp. (°C)	780~850	780~850	780~850	780~850	800~850	800~850	800~850	800~850	800~850	800~850	800~850	800~850
Presión x10 <sup>-1</sup>	1	3	3	10	10	10	10	10	10	10	10	16

MPa												
CH <sub>4</sub>	29,39	7,09	~0,5	5,6	7,99	8,03	10,39	9,75	9,56	11,53	11,47	7,23
N <sub>2</sub>	14,5	14,17	14,49	15,06	16,02	15,84	16,87	16,5	16,46	17,44	17,88	20,53
CO <sub>2</sub>	26,29	10,68	11,16	22,25	24,2	23,56	28,14	27,13	26,27	29,54	31,52	36,84
CO	18,81	38,71	41,36	37,52	34,3	35,68	29,09	31,32	32,24	27,72	26,77	25,97
H <sub>2</sub>	10,98	29,33	32,97	19,54	17,47	16,88	15,5	15,25	14,98	13,74	12,34	9,42

## APLICABILIDAD INDUSTRIAL

El catalizador de reformado seco de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante un procedimiento nuevo en lugar de un procedimiento general de síntesis de catalizadores tal como la impregnación húmeda, la calcinación o la reducción, en los que un catalizador no muestra actividad. Además, el tensioactivo sobre la superficie del material activo previene la sinterización del material activo y el recubrimiento con carbono de la superficie del material activo, de modo que el catalizador de reformado seco puede exhibir una alta actividad a una temperatura y una presión elevadas durante un largo periodo de tiempo, incluso sin tener que usar un metal precioso y, por tanto, se puede usar como catalizador para la reacción de reformado seco. Además, el catalizador de reformado seco es útil para la producción de una sustancia química de alto valor añadido, ya que la proporción de hidrógeno con respecto al monóxido de carbono en el producto es de aproximadamente 1:1.

Aunque la presente invención se ha descrito con detalle con referencia a las características específicas, será evidente para los expertos en la técnica que esta descripción es solamente para una realización preferente y no limita el alcance de la presente invención. Por tanto, el alcance esencial de la presente invención vendrá definido por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de reformado seco en el que un material activo está impregnado sobre la superficie de un soporte de óxido metálico y el material  
5 activo está envuelto en un tensioactivo.
2. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido metálico es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en ZrO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, ZnO, CaO, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
10 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, Tl<sub>2</sub>O, BeO, CdO, TiO, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>.
3. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 1, en el  
15 que el material activo es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), rutenio (Ru), paladio (Pd), iridio (Ir), platino (Pt) y rodio (Rh).
4. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 1, en el  
20 que el material activo comprende adicionalmente un promotor.
5. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el promotor es molibdeno (Mo).
- 25 6. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 1,

teniendo el catalizador de reformado seco un área de poros de 0 a 5000 m<sup>2</sup>/g y una conversión de un 95 a un 98 %.

7. El catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 1,  
5 usándose el catalizador para la reacción de reformado seco de metano.

8. Un catalizador de reformado seco de níquel-molibdeno en el que el níquel y el molibdeno están impregnados sobre la superficie de un soporte de óxido de magnesio y el níquel está envuelto en un tensioactivo, que comprende de un  
10 0,01 a un 100 % en peso de níquel y de un 99,9 a un 0 % en peso de molibdeno.

9. El catalizador de reformado seco de níquel-molibdeno de acuerdo con la reivindicación 8, que tiene la fórmula Ni<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>@MgO.  
15

10. Un procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco, que comprende:

(a) obtener una mezcla disolviendo un precursor del material activo, un soporte de óxido metálico y un tensioactivo en un disolvente poliol; y

20 (b) preparar un catalizador en el que el material activo se impregna sobre la superficie del soporte de óxido metálico añadiendo un agente reductor a la mezcla.

11. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de  
25 acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material activo es uno o más

seleccionados entre el grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), rutenio (Ru), paladio (Pd), iridio (Ir), platino (Pt), rodio (Rh), y carburo de molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ).

5 12. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el material activo es níquel (Ni) y molibdeno (Mo).

10 13. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la proporción en peso del níquel con respecto al molibdeno es de 0,01 a 100: 99,9 a 0.

15 14. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 11, en el que un precursor de níquel es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{NiI}_2$ ,  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y un precursor de molibdeno es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

20

15. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el óxido metálico es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  
 25  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,

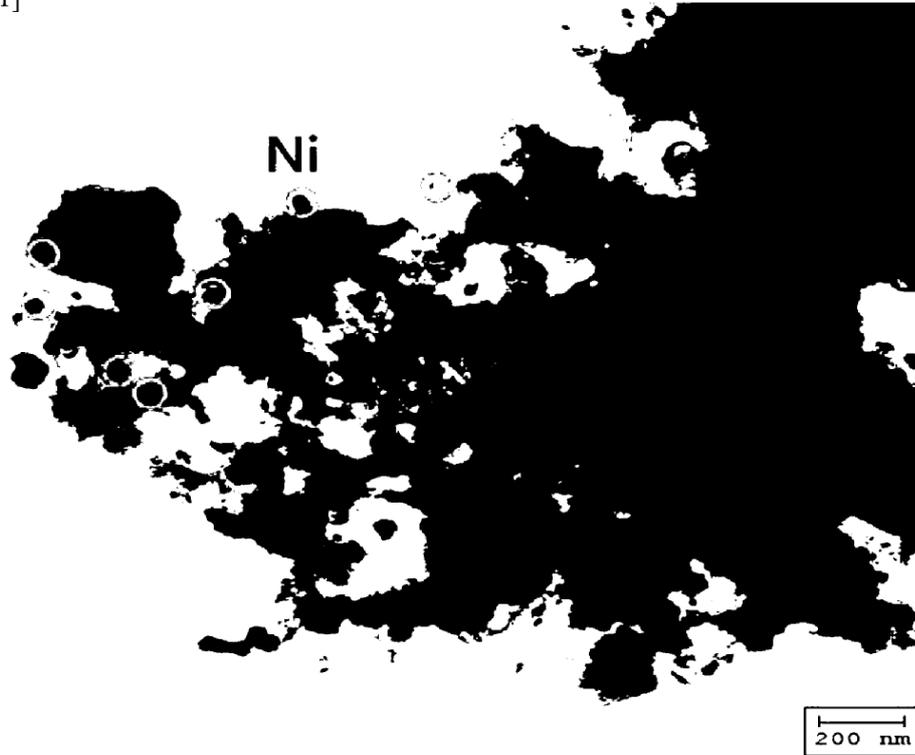
PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>.

16. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el tensioactivo es uno o más  
5 seleccionados entre el grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP), oleilamina, ácido oleico, bencil éter, trioctilfosfina, octadecilamina, hexadecilamina, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), polietilenglicol (PEG), 1,2-hexadecanodiol y 1-octadeceno.
- 10 17. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el agente reductor es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en hidrazina, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) y diborano.
- 15 18. El procedimiento de preparación de un catalizador de reformado seco de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la proporción en peso del material activo: el soporte de óxido de magnesio: el tensioactivo es de 0,01 a 40:59,6 a 99,5:0,04.
- 20 19. Un procedimiento de reformado seco de metano, comprendiendo el procedimiento producir un gas de síntesis compuesto por hidrógeno y monóxido de carbono mediante la reacción de metano con dióxido de carbono a una temperatura de 600 a 800°C en presencia del catalizador de reformado seco de la reivindicación 1.

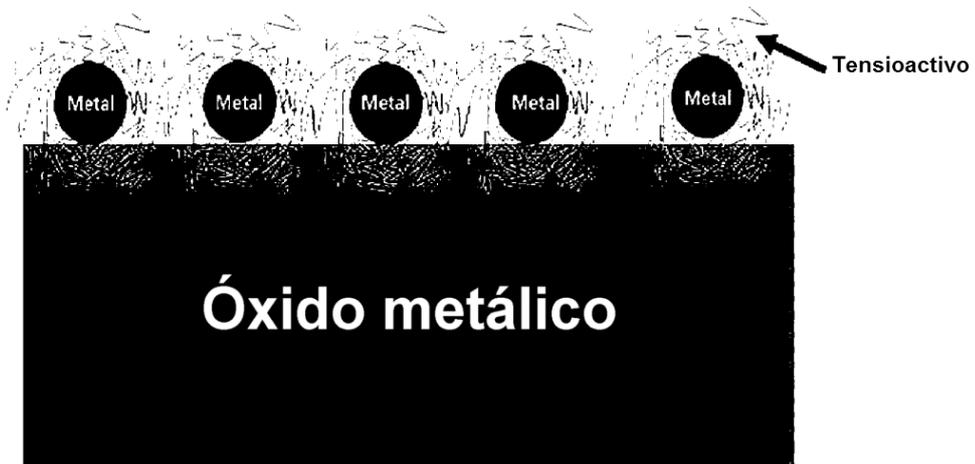
25

20. El procedimiento de reformado seco de metano de acuerdo con la reivindicación 19, llevándose a cabo el procedimiento a una presión de 0,1 a 3 MPa (1 a 30 bar).

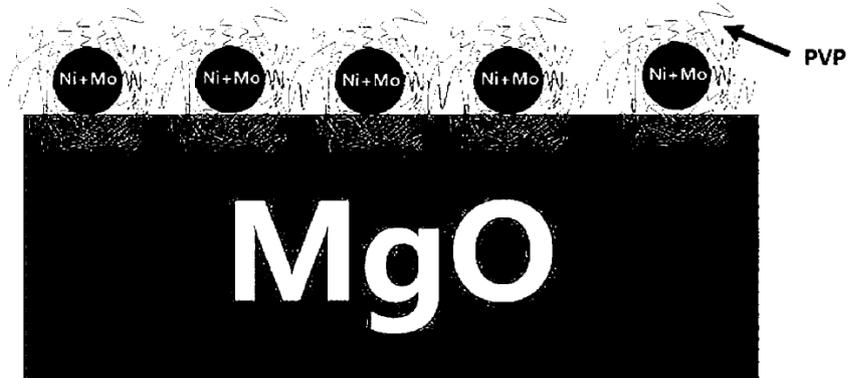
[FIG. 1]



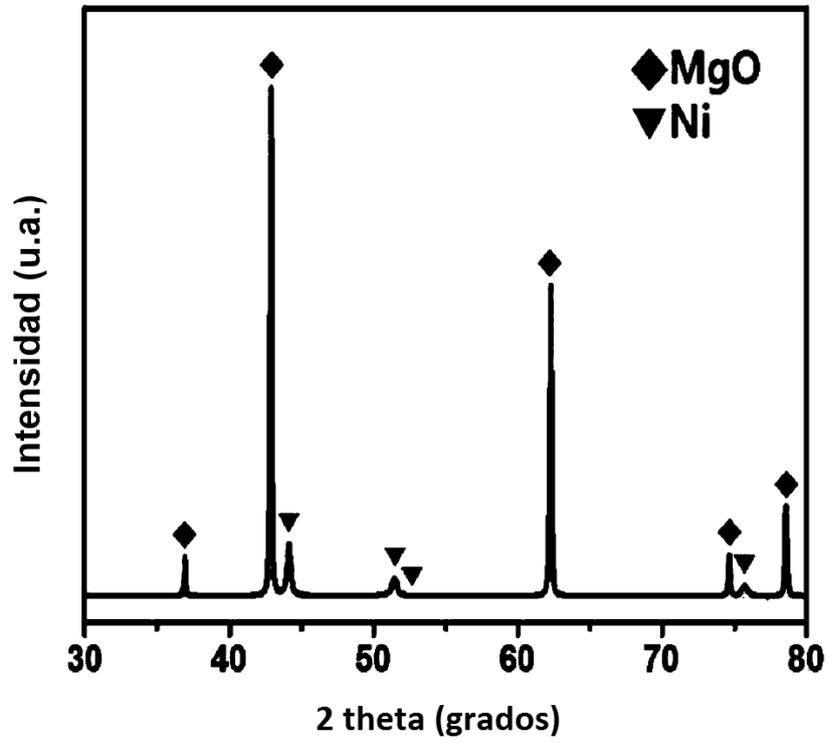
[FIG. 2]



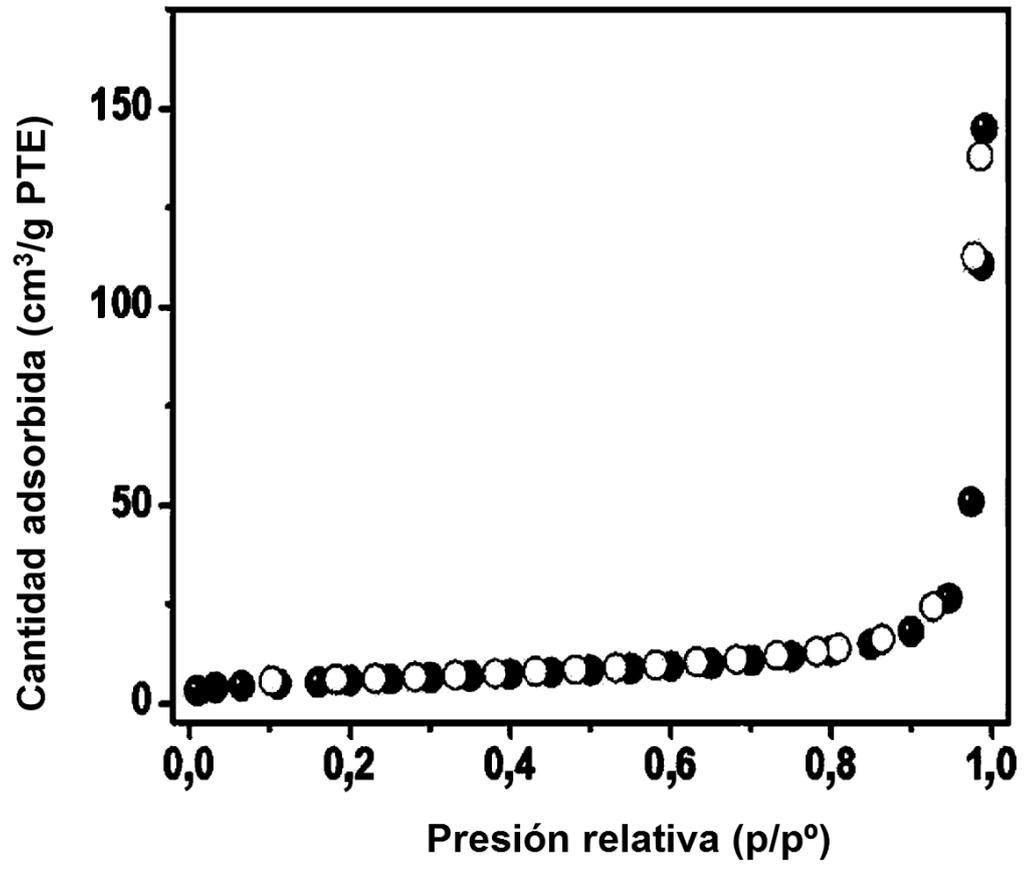
[FIG. 3]



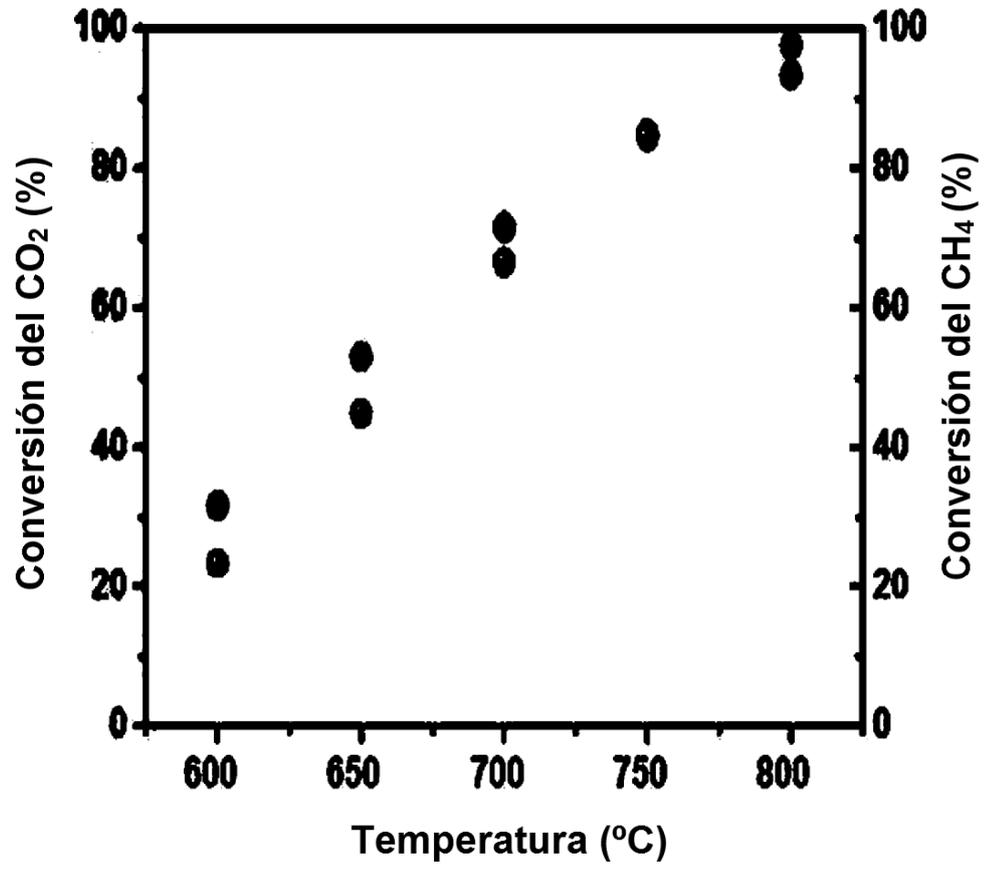
[FIG. 4]



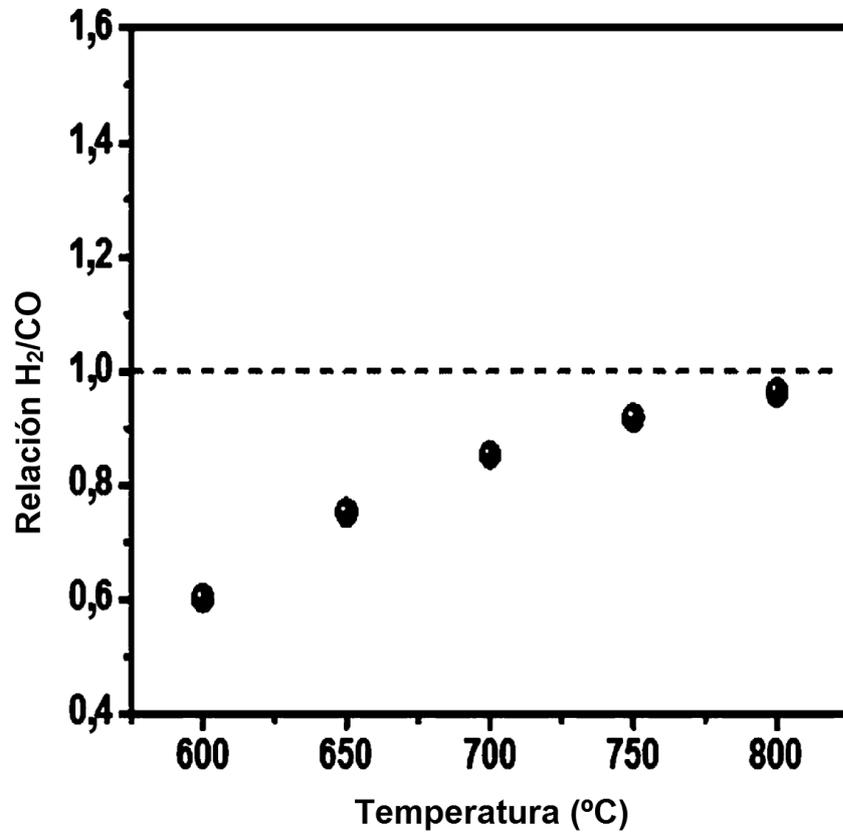
[FIG. 5]



[FIG. 6]



[FIG. 7]



[FIG. 8]

