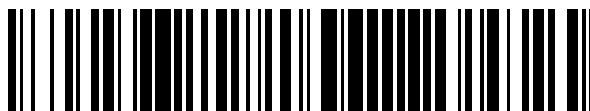


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 937**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
C01B 3/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2010 PCT/GB2010/050624**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2010 WO10125369**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2010 E 10716013 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2424657**

54 Título: **Método de preparación de catalizador**

30 Prioridad:

01.05.2009 GB 0907539

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

16.05.2019

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
 COMPANY (100.0%)
 40-42 Hatton Garden
 London EC1N 8EE, GB**

72 Inventor/es:

**CARLSSON, MIKAEL PER UNO;
 OLIVER, JONATHAN GEOFFREY;
 FEAVIOUR, MARK ROBERT;
 BIRDSALL, DAVID JAMES y
 FRENCH, SAMUEL ARTHUR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 712 937 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

Método de preparación de catalizador

La presente invención se refiere a un método de preparación de catalizadores soportados sobre aluminato de calcio.

5 Los catalizadores soportados sobre aluminato de calcio se usan en varios procesos industriales, incluyendo procesos de metanización y reformado con vapor, tales como reformado previo, reformado primario y reformado secundario. En tales casos, el metal catalíticamente activo es normalmente níquel, pero también se pueden usar otros metales de transición o metales preciosos.

10 En los procesos de metanización y reformado con vapor, las pellas que comprenden óxido de níquel sobre alúmina o aluminato de calcio se instalan normalmente y la reducción del óxido de níquel al níquel elemental activo se lleva a cabo *in situ*.

15 El documento US4707351 describe catalizadores de reformado con vapor fabricados a partir de una composición de cemento de aluminato de calcio con bajo contenido de sílice en una configuración de silla. Los catalizadores se prepararon mediante el mezclado de aluminato de calcio con agua y polivinilacetato, la estampación de formas a partir del material resultante, el secado y el calcinado de las sillas a 1.400 °C antes de la impregnación con nitrato de níquel. Las sillas impregnadas se secaron y calcinaron adicionalmente para generar el precursor de catalizador. En este proceso, el soporte de aluminato de calcio se hidrató durante el proceso de conformado y, a continuación, se calcinó para aumentar su resistencia y definir las propiedades micrométricas antes de la impregnación con nitrato de níquel.

20 El documento US4329530 desvela un catalizador para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos altamente insaturados, por ejemplo, acetileno, en presencia de hidrocarburos menos insaturados, por ejemplo, etileno, que comprende paladio soportado sobre un material refractario calcinado que comprende un cemento de aluminato de calcio que tiene una relación de Ca:Al de 1:4 a 1:10, en el que la profundidad promedio de penetración del paladio en las piezas de catalizador fue menor de 300 µm.

25 El documento US4906603 desvela un catalizador para el reformado con vapor de hidrocarburos que contiene níquel sobre un soporte de alúmina/aluminato de calcio que está dopado con entre el 0,2 y el 10 por ciento en peso de dióxido de titanio. El dióxido de titanio tiene el efecto de que el aluminato de calcio se encuentra al menos parcialmente en forma de una fase de hibonita [CaO(Al₂O₃)₆] en una matriz alfa-Al₂O₃, tal como se define mediante difracción de rayos X.

30 Hasta ahora se ha observado que es necesario impregnar los soportes de aluminato de calcio para lograr una dispersión uniforme del compuesto de metal dentro de las pellas, de tal manera que, tras la calcinación, el óxido de metal se dispersa de manera uniforme dentro de las pellas, maximizando de este modo el área superficial y, por tanto, la actividad catalítica.

35 Se ha hallado que mediante la hidratación de nuevo de la superficie del soporte de catalizador de aluminato de calcio conformado calcinado y, a continuación, su secado, el soporte, una vez que se ha impregnado con un compuesto de metal, proporciona un precursor de catalizador de cáscara de huevo en el que el óxido de metal formado tras la calcinación se concentra como una capa superficial externa sobre el soporte y no se distribuye de manera uniforme. Además, se potencian las propiedades de tales catalizadores en comparación con los catalizadores conocidos.

Por consiguiente, la invención proporciona un método para la preparación de un catalizador que comprende las etapas de:

- 40 (i) preparar un soporte de catalizador de aluminato de calcio conformado calcinado mediante la formación de un polvo de aluminato de calcio, opcionalmente, con alúmina y/o cal adicional, hasta dar la forma deseada, la curación del cemento y, posteriormente, la calcinación del soporte conformado mediante el calentamiento a entre 500 y 1.400 °C en aire durante entre una y 16 horas,
- 45 (ii) someter a tratamiento el soporte de aluminato de calcio conformado calcinado con agua, que está libre de sales y, a continuación, secar el soporte a una temperatura en el intervalo de 25-250 °C,
- (iii) impregnar el soporte secado con una solución que contiene uno o más compuestos de metal y secar el soporte impregnado,
- (iv) calcinar el soporte impregnado secado, para formar óxido de metal sobre la superficie del soporte y
- (v) opcionalmente, repetir las Etapas (ii), (iii) y (iv) sobre el soporte recubierto de óxido de metal.

50 La invención proporciona, adicionalmente, un proceso para el reformado con vapor de hidrocarburos que comprende la etapa de poner en contacto una mezcla de hidrocarburos y vapor a una temperatura y presión elevadas con un catalizador de cáscara de huevo preparado de acuerdo con el método.

Por la expresión "catalizador de cáscara de huevo" se entiende que el metal o los metales catalíticamente activos no se distribuyen de manera uniforme dentro del soporte de catalizador, pero se concentran en la superficie y, por lo tanto, forman una capa fina, estando el metal o los metales ausentes debajo de esta capa. El espesor de la capa de cáscara de huevo es preferentemente de $\leq 1.000 \mu\text{m}$, más preferentemente de $\leq 800 \mu\text{m}$, lo más preferentemente de $\leq 300 \mu\text{m}$.

El soporte de catalizador se prepara a partir de un cemento de aluminato de calcio. En la expresión cemento de aluminato de calcio se incluye aquellos cementos hidráulicos que contienen uno o más compuestos de aluminato de calcio de Fórmula $n\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$, en la que n y m son números enteros. Los ejemplos de tales compuestos de aluminato de calcio incluyen monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), aluminato de tricalcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), trialuminato de penta calcio ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), penta aluminato de tricalcio ($3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) y hepta aluminato de dodeca calcio ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$). Algunos cementos de aluminato de calcio, por ejemplo, los denominados cementos de "alto contenido de alúmina", pueden contener alúmina en mezcla con, disuelta en o combinada con tales compuestos de aluminato de calcio. Por ejemplo, un cemento de alto contenido de alúmina comercial bien conocido tiene una composición que corresponde a aproximadamente el 18 % de óxido de calcio, el 79 % de alúmina y el 3 % de agua y otros óxidos. Este material tiene una relación atómica de calcio:aluminio de aproximadamente 1:5, es decir, $2\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Los aluminatos de calcio, a menudo, están contaminados con compuestos de hierro, pero no se cree que estos sean perjudiciales para la presente invención. Los cementos adecuados incluyen el Ciment Fondu disponible en el mercado y el Secar 50, Secar 71, Secar 80 disponibles a través de Kerneos y el CA-25, CA-14, CA-270 disponibles a través de Almatís.

La composición de soporte empleada en la presente invención tiene preferentemente una relación atómica de calcio:aluminio dentro del intervalo de 1:3 a 1:12, más preferentemente de 1:3 a 1:10, lo más preferentemente de 1:4 a 1:8. En los casos en los que el cemento de aluminato de calcio es un cemento de "alto contenido de alúmina", puede que no sea necesaria ninguna alúmina adicional, pero, en general, el soporte se fabrica de manera deseable a partir de un cemento de aluminato de calcio al que se ha añadido una cantidad adicional de alúmina, que puede estar en forma de una alúmina de transición, monohidrato o trihidrato.

A fin de acelerar la sedimentación, también se puede incorporar en la composición de soporte una cantidad de cal (CaO), por ejemplo, de hasta el 15 % en peso de la composición.

Por tanto, el soporte habitualmente será una composición refractaria que consiste en una mezcla calcinada de alúmina, uno o más de dichos compuestos de aluminato de calcio y, opcionalmente, cal.

Otros materiales oxídicos, por ejemplo, titanía, zirconia o lantana, pueden estar presentes en la composición de soporte de aluminato de calcio. Aunque en algunos casos se puede incorporar sílice, para su uso como soporte de reformado con vapor, un bajo contenido de sílice, es decir, menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso, basado en el peso del material oxídico, resulta deseable en la composición de soporte, ya que la sílice tiene una volatilidad apreciable en condiciones de reformado con vapor. La composición de soporte contiene preferentemente el $\leq 25 \%$ en peso, más preferentemente el $\leq 15 \%$ en peso, lo más preferentemente el $\leq 10 \%$ en peso de material oxídico diferente al aluminato de calcio y la alúmina.

El soporte de catalizador conformado se fabrica mediante la formación de un polvo de cemento de aluminato de calcio, opcionalmente, con alúmina y/o cal adicional, hasta dar la forma deseada, el curado del cemento y, posteriormente, el calcinado del soporte conformado.

Los adyuvantes de procesamiento, tales como grafito y/o estearato de metal (por ejemplo, estearato de Mg o Al), se pueden incorporar en la composición antes del conformado: normalmente, la proporción de grafito es del 1 al 5 % en peso de la composición. Las cantidades de estearato de metal incluido puede estar en el intervalo del 0,1 al 2,0 % en peso.

Una composición típica adecuada para la formación de pellas comprende del 30 al 70 % en peso de un cemento de aluminato de calcio (que comprende del 65 al 85 % en peso de alúmina y del 15 al 35 % en peso de CaO) mezclado con el 24 al 48 % en peso de alúmina, del 0 al 15 % en peso de cal y del 2 al 5 % en peso de grafito.

La composición se conforma de manera deseable hasta dar pellas usando técnicas conocidas, pero también se puede preparar en forma de materiales extruidos o gránulos. La longitud, el ancho y la altura de tales unidades conformadas pueden estar en el intervalo de 3-50 mm. El soporte puede encontrarse en forma de sillas, tal como se ha descrito en el documento US 4707351 mencionado anteriormente, pero, preferentemente, el soporte se presiona hasta dar pellas en forma de cilindros, que pueden tener uno o más orificios pasantes, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 2004/014549. Más preferentemente, el soporte conformado se encuentra en forma de una pella cilíndrica que tiene entre 1 y 12 orificios que se extienden a su través, en especial, 3-10 orificios de sección transversal circular y, opcionalmente, entre 2 y 20 flautas o lóbulos que atraviesan la longitud de las pellas. Los diámetros adecuados de tales pellas se encuentran en el intervalo de 4-40 mm y la relación de aspecto (longitud/diámetro) es preferentemente de ≤ 2 . Una forma particularmente preferida es una pella cilíndrica altamente abovedada en forma de

un cilindro que tiene una longitud C y un diámetro D, que tiene uno o más orificios que se extienden a su través, en la que el cilindro tiene extremos abovedados de longitudes A y B, de tal manera $(A+B+C)/D$ se encuentra en el intervalo de 0,50 a 2,00 y $(A+B)/C$ se encuentra en el intervalo de 0,40 a 5,00. Tales formas se describen los documentos WO 2010/029323 A1 y WO 2010/029324 A1 en trámite. C se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 25 mm y D se encuentra preferentemente en el intervalo de 4 a 40 mm.

Después del conformado, el cemento en el soporte de catalizador conformado debe curarse y el soporte secarse, normalmente a menos de 200 °C, y, a continuación, calcinarse. El curado del cemento de aluminato de calcio puede producirse antes o durante una etapa de secado, por ejemplo, mediante la pulverización o inmersión del soporte de catalizador conformado con agua antes del secado o mediante el calentamiento del soporte de catalizador conformado en condiciones de humedad relativa controlada antes de la volatilización del agua residual. La calcinación se lleva a cabo mediante el calentamiento de las unidades conformadas a entre 500 y 1.400 °C en aire durante entre 1 y 16 horas. La resistencia del soporte de catalizador aumenta al mismo tiempo que disminuyen la porosidad y el área superficial, ya que aumenta la temperatura de calcinación. Por tanto, la calcinación del soporte se debe efectuar a una temperatura suficiente como para obtener la resistencia mecánica requerida, pero no debe ser tan alta que el área superficial y la porosidad se reduzcan indebidamente.

El soporte de catalizador calcinado conformado tiene preferentemente un área superficial total, medido mediante la absorción de nitrógeno, de 0,5 a 40, en particular, de 1 a 15, m^2g^{-1} , y un volumen de poro de 0,1 a 0,3 $cm^3.g^{-1}$, determinado mediante la porosimetría de mercurio.

Antes de la calcinación final, el soporte se puede "alcalinizar" mediante impregnación con una solución de un álcali, tal como hidróxido de potasio. Esto sirve para minimizar la acumulación de carbono sobre el catalizador durante el reformado con vapor que resulta del craqueo a alta temperatura de los hidrocarburos y de la reacción de los óxidos de carbono con hidrógeno. Se pueden usar niveles de óxido de álcali, por ejemplo, potasa, de hasta el 5 % en peso en el soporte calcinado.

En la presente invención, antes de la impregnación con un compuesto de metal, el soporte de aluminato de calcio conformado calcinado se somete a una etapa de hidratación de nuevo mediante el tratamiento del soporte con agua. El agua está libre de sales y es preferentemente agua desmineralizada o agua desionizada. Se pueden añadir cantidades pequeñas de base orgánica o amoníaco al agua. El tratamiento del soporte de aluminato de calcio conformado con agua puede ser mediante inmersión o pulverización con agua a temperatura ambiente o elevada. La etapa de hidratación de nuevo se debe realizar durante un período suficiente como para reaccionar la superficie del soporte de aluminato de calcio conformado calcinado con agua. En una realización preferida, el tratamiento con agua es mediante inmersión del soporte conformado en agua durante un período de entre 1 y 120 minutos a una temperatura en el intervalo de 10-95 °C. Se ha hallado que el uso de agua a una temperatura de < 30 °C proporciona capas de óxido de metal más finas, lo que resulta ventajoso, en particular, en catalizadores pequeños o catalizadores con orificios pasantes. La etapa de hidratación de nuevo se puede realizar a presión atmosférica o elevada.

Después del tratamiento de la superficie del soporte calcinado con agua, se seca el soporte para retirar el agua, preferentemente para retirar el agua fisisorbida y no el agua quimisorbida. Por tanto, el secado del soporte se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 25-250 °C, más preferentemente en el intervalo de 50-150 °C a presión atmosférica o reducida. Los tiempos de secado pueden encontrarse en el intervalo de 1-24 horas, en función del contenido de agua.

Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que las etapas de hidratación de nuevo y secado cambian la química de la superficie del soporte de aluminato de calcio. Las pruebas indican que los poros en la superficie del soporte no están bloqueados; más bien, la basicidad de la superficie del soporte está afectada, de modo que, tras la impregnación, los compuestos insolubles del impregnado de metal precipitan en/cerca de la superficie del soporte, generando de este modo el catalizador de cáscara de huevo.

A continuación, el soporte de catalizador hidratado de nuevo y secado se impregna con una solución que comprende uno o más compuestos de metal solubles. La solución de impregnación comprende preferentemente uno o más metales de transición, preferentemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en cromo, manganeso, níquel, cobalto, hierro, cobre y cinc. Más preferentemente, la solución de impregnación comprende uno o más de níquel, cobalto, hierro o cobre, lo más preferentemente níquel.

Las soluciones de impregnación acuosas son particularmente adecuadas. La solución de impregnación comprende preferentemente uno o más compuestos ácidos, es decir, compuestos que se disuelven en agua para dar soluciones ácidas (es decir, la solución de impregnación tiene, de manera deseable, un pH <7,0). Los compuestos de metal ácidos adecuados incluyen nitrato de metal, acetato de metal, citrato de metal y oxalato de metal. En los casos en los que el metal impregnado es níquel, el compuesto de metal usado para impregnar el soporte es preferentemente nitrato de níquel o acetato de níquel.

La concentración de metal en la solución de impregnación se encuentra, de manera deseable, en el intervalo de 100-300 g de metal/litro.

5 La impregnación se puede realizar a temperatura ambiente o elevada y a presión atmosférica o elevada usando técnicas conocidas, incluyendo la inmersión del soporte de catalizador hidratado de nuevo y secado en una solución que contiene metal o mediante la denominada impregnación de "humedad incipiente", en la que el volumen de solución usado equivale aproximadamente al volumen de poro del material de soporte. Se puede usar la impregnación del compuesto de metal a temperatura ambiente (es decir, de 10 a 25 °C) y a presión atmosférica (aproximadamente 0,1 MPa (1 bar) abs.), sin embargo, se ha hallado que, mediante la impregnación del soporte a temperaturas en el intervalo de 50-90 °C, se puede obtener un control mejorado sobre el espesor de la capa de cáscara de huevo. Por ejemplo, el espesor de la capa de cáscara de huevo en los materiales peletizados puede ser de $\leq 800 \mu\text{m}$ a 20-30 °C, pero la impregnación a 50-90 °C puede producir espesores de $\leq 300 \mu\text{m}$.

15 Después de la impregnación, el soporte impregnado se seca y se calcina. Las condiciones de secado son preferentemente las mismas que aquellas usadas después de la etapa de hidratación de nuevo. La etapa de calcinación para convertir el compuesto de metal impregnado en su correspondiente óxido de metal se realiza preferentemente en aire a una temperatura en el intervalo de 250-850 °C. Una ventaja de la presente invención, en virtud del menor contenido de metal y la concentración de metal aumentada en la superficie de los catalizadores, es que la cantidad de óxidos de nitrógeno que se desprende durante la calcinación de los precursores basados en nitrato de metal se puede reducir en comparación con los actuales materiales de catalizador.

20 El contenido de metal catalítico del catalizador resultante se puede determinar mediante varios factores, tales como el contenido de metal de la solución y las condiciones de impregnación. Los catalizadores de reformado con vapor formados mediante la impregnación tienen normalmente un contenido de NiO en el intervalo del 10-35 % en peso. Los catalizadores de reformado previo precipitados pueden tener un contenido de NiO del 40-80 % en peso o más. Los catalizadores de metanización tienen normalmente un contenido de NiO en el intervalo del 30-35 % en peso. En la presente invención, debido a que el óxido de metal catalítico se concentra en la superficie del soporte, resulta posible lograr una actividad de catalizador mejorada con cargas de metal reducidas. Esto tiene claros beneficios comerciales. El contenido de óxido de metal catalítico del catalizador calcinado se encuentra preferentemente en el intervalo del 2-25 % en peso, preferentemente del 4-15 % en peso. Por tanto, una impregnación puede ser suficiente para generar el catalizador deseado. Sin embargo, si se desea, se pueden repetir las etapas de hidratación de nuevo, secado e impregnación hasta que el contenido de óxido de metal del material calcinado esté por encima del 2,5 % en peso, preferentemente por encima del 5 % en peso, más preferentemente por encima del 7,5 % en peso, lo más preferentemente por encima del 10 % en peso. Se pueden realizar múltiples impregnaciones usando el mismo metal catalíticamente activo o uno diferente. Con el fin de mantener el catalizador de cáscara de huevo, el soporte que contienen óxido de metal se debe hidratar de nuevo, secar y calcinar antes de cada impregnación de metal.

35 El área superficial específica del metal catalítico se encuentra, de manera adecuada, en el intervalo de 0,1 a 50 m²/g de catalizador. Dentro de este intervalo, se prefieren las áreas más grandes para las reacciones a 600 °C.

40 Se pueden impregnar uno o más compuestos promotores en el soporte secado y/o el soporte recubierto de óxido de metal. Por tanto, se pueden incluir uno o más compuestos promotores en la solución de impregnación de metal o se puede añadir el promotor posteriormente mediante una impregnación separada. El promotor puede estar confinado a la capa de cáscara de huevo o se puede distribuir por todo el soporte de catalizador. Los promotores incluyen metales preciosos, tales como platino, paladio, iridio, rutenio, rodio y oro. Los metales de lantánidos, tales como lantano y cerio, también se pueden incluir como promotores. Las sales solubles en agua, en particular, nitratos, se pueden usar como fuentes de los promotores de metal. Más de un promotor puede estar presente y también se puede añadir álcali adicional. La cantidad de metal promotor se encontrará normalmente en el intervalo del 0,1 - 5 % en peso en el material de catalizador calcinado.

45 Los catalizadores se pueden proporcionar y usar en su forma oxídica. Por ejemplo, los catalizadores de Co oxídicos se pueden usar para las reacciones de oxidación.

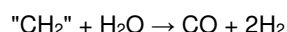
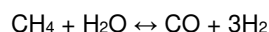
50 En los casos en los que el catalizador comprende un metal reducible, tal como Cu, Ni, Co o Fe, el producto calcinado se puede proporcionar en su forma oxídica y la reducción del óxido de metal, si se requiere, para formar un metal elemental se puede llevar a cabo *in situ*, es decir, en el reactor en el que se va a usar el catalizador, con un gas que contenga hidrógeno. Se pueden usar técnicas de reducción conocidas.

55 Como alternativa, el catalizador oxídico se puede reducir *ex situ* y, a continuación, el metal elemental puede recubrirse con una capa de pasivación fina de óxido usando un gas que contenga oxígeno. De esta manera, el catalizador se puede transportar de manera segura al usuario y reducir el tiempo de reducción para generar el catalizador activo y la cantidad de hidrógeno usada durante la activación posterior. Esto tiene claros beneficios para el usuario. Por lo tanto, en una realización, el método para la preparación del catalizador comprende, adicionalmente, las etapas de reducir un óxido de metal reducible a una forma elemental con una mezcla de gas que contiene hidrógeno y, posteriormente,

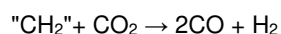
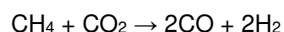
pasivar la superficie del metal elemental con un gas que contiene oxígeno. Se pueden usar los gases de dióxido de carbono y oxígeno, por ejemplo, tal como se describe en el documento US 4090980.

5 Los catalizadores de cáscara de huevo preparados de acuerdo con la invención se pueden usar en procesos de reformado con vapor, tales como reformado con vapor primario, reformado secundario de una mezcla de gas de reformado primario y reformado previo. Los catalizadores también se pueden usar para las reacciones de metanización, reacciones de hidrogenación y, en forma no reducida oxidada, para la descomposición de hipocloritos en soluciones acuosas.

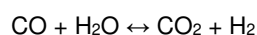
10 En el reformado con vapor, un hidrocarburo, normalmente un gas que contiene metano, tal como gas natural o nafta, se hace reaccionar con vapor y/o, en los casos en los que sea adecuado, dióxido de carbono, sobre un material catalíticamente activo, que comprende, a menudo, níquel, para producir un gas que contiene hidrógeno y óxidos de carbono. Las reacciones de producción de hidrógeno son:



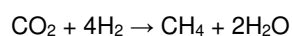
15 ("CH₂" representa hidrocarburos superiores al metano, por ejemplo, hidrocarburos normalmente gaseosos e hidrocarburos normalmente líquidos que hierven hasta 200 °C). Las reacciones análogas con dióxido de carbono se pueden llevar a cabo por separado o con la reacción de vapor.



20 Estas reacciones son fuertemente endotérmicas y el proceso es especialmente adecuado cuando estas se llevan a cabo con calentamiento externo como en el reformado con vapor tubular. Como alternativa, se puede suministrar el calor mediante el calentamiento de los reactivos y el paso del vapor sobre el catalizador en un lecho adiabático o en un proceso híbrido en el que el oxígeno sea un reactivo, de modo que el calor desprendido en la oxidación sea absorbido por las reacciones endotérmicas. El proceso híbrido se puede aplicar al producto del proceso tubular o adiabático, es decir, en el "reformado secundario", o a la carga de alimentación nueva ("oxidación parcial catalítica" o "reformado autotérmico"). De manera común, estas reacciones van acompañadas por la reacción de cambio de agua-
25 gas:



Si el hidrocarburo de partida es "CH₂" y la temperatura es relativamente baja, también se puede producir la reacción (exotérmica) de metanización.



Sin embargo, el proceso de reformado con vapor se realiza preferentemente en condiciones endotérmicas netas y el gas que contiene hidrógeno producido contiene al menos el 30 % v/v de hidrógeno sobre una base seca. Preferentemente, este contiene menos del 30, en especial, menos del 10, % v/v de metano sobre una base seca. En cuanto a la producción del gas de síntesis que contiene hidrógeno, la temperatura de salida es preferentemente de al menos 600 °C para garantizar un bajo contenido de metano. Aunque la temperatura se encuentra, en general, en el intervalo de 750 -900 °C para producir gas de síntesis para la producción de amoníaco o metanol, esta puede ser tan alta como 1.100 °C para la producción de gas reductor metalúrgico o tan baja como 700 °C para la producción de gas ciudad. En cuanto al proceso híbrido que usa oxígeno, la temperatura puede ser tan alta como 1.300 °C en la parte más caliente del lecho de catalizador.
40

En el reformado previo, se somete una mezcla de hidrocarburos / vapor a una etapa de reformado con vapor de temperatura baja adiabático. En tal proceso, se calienta la mezcla de hidrocarburos/vapor, normalmente a una temperatura en el intervalo de 400-650 °C, y se hace pasar a continuación de manera adiabática a través de un lecho fijo de un catalizador particulado de manera adecuada, habitualmente un catalizador que tiene un alto contenido de níquel, por ejemplo, de por encima del 40 % en peso. Los catalizadores pueden ser cilindros sencillos o una forma lobulada de múltiples orificios. Los catalizadores de reformado previo se proporcionan normalmente en una forma reducida previamente y pasivada, aunque también se pueden instalar catalizadores oxidados. Durante tal etapa de reformado a baja temperatura adiabático, se hace reaccionar cualquier hidrocarburo superior al metano con vapor sobre la superficie del catalizador para dar una mezcla de metano, óxidos de carbono e hidrógeno. El uso de tal etapa de reformado adiabático, denominado, de manera común, reformado previo, resulta deseable para garantizar que la
50

alimentación al reformador con vapor no contenga ningún hidrocarburo superior al metano y también contenga una cantidad significativa de hidrógeno. Esto resulta deseable con el fin de minimizar el riesgo de formación de carbono sobre el catalizador en el reformador con vapor corriente abajo.

- 5 La presión en los procesos de reformado con vapor normalmente se encuentra en el intervalo de 0,1-5 MPa (1-50 bar) abs., pero se proponen presiones de hasta 12 MPa (120 bar) abs. Normalmente se usa un exceso de vapor y/o dióxido de carbono, en especial, en el intervalo de 1,5 a 6, por ejemplo, de 2,5 a 5, moles de vapor o dióxido de carbono por gramo de átomo de carbono en el hidrocarburo de partida.

- 10 En los casos en los que se va a usar el catalizador para la metanización, con el fin de retirar las bajas concentraciones de CO y CO₂ (el 0,1 -0,5 % en volumen) de un gas que contiene hidrógeno, el gas que contiene hidrógeno se hace pasar normalmente a través de un lecho fijo particulado de un catalizador que contiene níquel a una temperatura en el intervalo de 230-450 °C y presiones de hasta aproximadamente 5 MPa (50 bar) abs. o superiores a aproximadamente 25 MPa (250 bar) abs. A diferencia del reformado con vapor, el catalizador es preferentemente pellas cilíndricas sencillas sin orificios pasantes, aunque se pueden usar tales pellas en caso de que se deseen. Los diámetros típicos de las pellas se encuentran en el intervalo de 2,5-6 mm, con longitudes en el mismo intervalo. Los catalizadores se pueden proporcionar en forma oxidada o forma reducida previamente o pasivada.

La invención se ilustra adicionalmente mediante la referencia a los siguientes Ejemplos y Figuras 1-3.

- 20 La Figura 1 representa una imagen de una pella de catalizador cilíndrica cortada en dos para mostrar una capa de cáscara de huevo de catalizador preparada de acuerdo con la presente invención;
la Figura 2 representa una imagen de una pella de catalizador similar preparada de acuerdo con la técnica anterior y
la Figura 3 representa una imagen de un microanalizador de sonda electrónica (EPMA) de una sección transversal de una pella de catalizador cilíndrica de 4 orificios lobulada con una capa de cáscara de huevo de catalizador preparada de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1. Preparación de un soporte de catalizador

- 25 a) El cemento de aluminato de calcio se mezcló con trihidrato de alúmina y cal para obtener una mezcla con una relación de Ca:Al de 10:43. Se añadió grafito (4 % en peso) y la mezcla resultante se pelletizó usando una máquina de compresión hidráulica para dar cilindros de 3,3 mm de diámetro y 3,3 mm de longitud. Las pellas se sometieron a curado con agua y calcinación para obtener un soporte conformado calcinado con las siguientes propiedades.

- 30 BET (Nitrógeno): 5,7 m²/g
Volumen de poro: 0,28 cm³/g
Densidad: 1,66 g/cc

b) Se repitió el método del Ejemplo 1(a) para producir pellas de 5,4 mm de diámetro y 3,0 mm de longitud.

c) Se repitió el método del Ejemplo 1(a), excepto que se mezcló el cemento de aluminato de calcio con trihidrato de alúmina para obtener una mezcla con una relación de Ca:Al de 10:74.

35 Ejemplo 2. Preparación de un catalizador de Ni

a) Hidratación de nuevo. El soporte de aluminato de calcio calcinado conformado del Ejemplo 1(b) se sometió a tratamiento con agua mediante la inmersión de las pellas en agua desmineralizada a 30 °C durante 40 minutos. Las pellas se retiraron y se secaron a 110 °C durante 16 horas.

- 40 b) Incorporación de Ni. Las pellas de soporte de catalizador se sumergieron a continuación en una solución de nitrato de níquel en agua desmineralizada (200 g de Ni/litro) durante 5 minutos a 25 °C. A continuación, las pellas impregnadas se retiraron y se dejaron drenar durante 10 minutos y se secaron a 110 °C durante 6 horas. A continuación, las pellas impregnadas secadas se calentaron a 100 °C/hora hasta 650 °C y, después, se mantuvieron a 650 °C durante 4 horas para convertir el nitrato de níquel en óxido de níquel. El procedimiento de hidratación de nuevo, secado, impregnación, secado y calcinación se repitió sobre las pellas que contenían óxido de níquel dos veces más. El Ni se concentró en una capa fina alrededor del borde de las pellas de catalizador, tal como se muestra en la Figura 1. El espesor de la capa de cáscara de huevo es de aproximadamente 800 µm.

Se repitió el procedimiento sobre el soporte del Ejemplo 1(a), usando las mismas condiciones de tratamiento de agua, pero llevando a cabo la impregnación de Ni cada vez durante 5 minutos a 70 °C, en lugar de 25 °C. El aumento de peso después de cada calcinación se midió en 20 pellas y se tomó un promedio. Los resultados fueron los siguientes;

Impregnación	Peso de soporte (g)	Peso de catalizador oxídico (g)	Peso de NiO (g)	Carga de NiO (% en peso)
1	0,045	0,0456	0,0009	1,974
2	0,045	0,0475	0,0028	5,895
3	0,045	0,0485	0,0038	7,835

Las propiedades del catalizador final fueron;

BET (Nitrógeno): 43,6 m²/g
 Volumen de poro: 0,17 cm³/g

5 Densidad: 1,84 g/cc
 Este material se denominó catalizador 2A.

Se repitió el procedimiento aplicado al soporte del Ejemplo 1(a) sobre el soporte del Ejemplo 1(c), usando las mismas condiciones de impregnación y tratamiento de agua. Se produjo un material de catalizador de cáscara de huevo.

10 En comparación, el soporte de aluminato de calcio calcinado conformado del Ejemplo 1(b), pero sin la etapa de hidratación de nuevo anterior, se sumergió en una solución de nitrato de níquel en agua desmineralizada (200 g de Ni/litro) durante 5 minutos a 25 °C. A continuación, las pellas impregnadas se retiraron y se dejaron drenar durante 10 minutos y se secaron a 110 °C durante 6 horas. A continuación, las pellas impregnadas secadas se calentaron a 100 °C/hora hasta 650 °C y, después, se mantuvieron a 650 °C durante 4 horas para convertir el nitrato de níquel en óxido de níquel. El procedimiento de impregnación, secado y calcinación se repitió sobre las pellas que contenían
 15 óxido de níquel dos veces más. El Ni se distribuyó por todas las pellas de catalizador, tal como se observa en la Figura 2.

20 Como comparación adicional, el soporte de aluminato de calcio calcinado conformado del Ejemplo 1(a), de nuevo sin la etapa de hidratación de nuevo, se sumergió en una solución de nitrato de níquel en agua desmineralizada (200 g de Ni/litro) durante 5 minutos a 70 °C. A continuación, las pellas impregnadas se retiraron y se dejaron drenar durante 10 minutos y se secaron a 110 °C durante 6 horas. A continuación, las pellas impregnadas secadas se calentaron a 100 °C/hora hasta 650 °C y, después, se mantuvieron a 650 °C durante 6 horas para convertir el nitrato de níquel en óxido de níquel. El procedimiento de impregnación, secado y calcinación se repitió sobre las pellas que contenían óxido de níquel dos veces más. El contenido de NiO de este material, después de la calcinación final, fue de aproximadamente el 16,5 % en peso. Este material comparativo se denominó catalizador 2B.

25 **Ejemplo 3: Ensayo**

Los catalizadores 2A y 2B se sometieron a ensayo en un reformador con vapor a escala de laboratorio con un diámetro interno de tubo de reformador de 25,4 mm (1 pulgada). Los catalizadores se diluyeron con virutas de alúmina en estado fundido (fracción de tamiz de 3,35 mm - 4,74 mm) y se redujeron usando el 50 % en volumen de H₂ en N₂ a 480 °C durante 2 horas. Después de la reducción de catalizador, se evaluó el rendimiento del catalizador sobre el intervalo
 30 de temperatura de 480 °C a 750 °C. El gas de alimentación fue gas natural mezclado con vapor en una relación de vapor:carbono de 3,0:1. La composición del gas de salida se analizó mediante cromatografía infrarroja y de gases.

Los resultados fueron los siguientes;

Catalizador	2A	2B	
	Conversión de etano (%)	Conversión de etano (%)	Mejora mediante la formación de cáscara de huevo
600 °C	77	54	41 %
540 °C	66	43	53 %
480 °C	44	29	50 %
670 °C	83	66	26 %
750 °C	88	76	16 %
670 °C	82	63	31 %

La conversión de etano es mejor para el catalizador 2A de cáscara de huevo en todo el intervalo de temperatura.

Ejemplo 4. Preparación de catalizadores

- 5 a) Soporte de catalizador. El cemento de aluminato de calcio se mezcló con trihidrato de alúmina y cal para obtener una mezcla con una relación de Ca:Al de 10:43. Se añadió grafito (4 % en peso) y la mezcla resultante se peletizó usando una máquina de compresión hidráulica para dar cilindros de 5,4 mm de diámetro y 5,4 mm de longitud. Las pellas se sometieron a curado con agua y calcinación para obtener un soporte conformado calcinado con las mismas propiedades que el Ejemplo 1(a).
- b) Hidratación de nuevo. El soporte de aluminato de calcio calcinado conformado se sometió a tratamiento con agua mediante la inmersión de las pellas en agua desmineralizada a 30 °C durante 40 minutos. Las pellas de soporte de catalizador se retiraron del agua y se secaron a 110 °C durante 16 horas.
- 10 c) Preparación de catalizador. Las pellas de soporte de catalizador se sumergieron en una solución de nitrato de metal en agua desmineralizada, tal como se detalla a continuación, durante 5 minutos a 25 °C.

Nitrato de metal	Concentración (g de metal /100 ml)
Co	10
Cu	10
Ni	10

A continuación, las pellas impregnadas se retiraron y se dejaron drenar durante 10 minutos y se secaron a 110 °C durante 12 horas.

- 15 Las pellas se analizaron mediante microscopía óptica y, en cada caso, se halló que el compuesto de metal se concentraba alrededor del borde de las pellas, es decir, que se había formado un material de cáscara de huevo.

En comparación, el soporte de aluminato de calcio calcinado conformado, sin la Etapa (b) de hidratación de nuevo, se sumergió en la solución de nitrato de metal en agua desmineralizada, tal como se ha detallado anteriormente, durante 5 minutos a 25 °C. A continuación, las pellas impregnadas se retiraron y se dejaron drenar durante 10 minutos y se secaron a 110 °C durante 12 horas. Las pellas se analizaron mediante microscopía óptica y, en cada caso, el metal se distribuyó por todo el catalizador.

20

Ejemplo 5. Preparación de catalizador con acetato de Ni

- 25 a) Soporte de catalizador. El cemento de aluminato de calcio se mezcló con trihidrato de alúmina y cal para obtener una mezcla con una relación de Ca:Al de 10:43. Se añadió grafito (4 % en peso) y la mezcla resultante se peletizó usando una máquina de compresión hidráulica para dar cilindros de 5,4 mm de diámetro y 5,4 mm de longitud. Las pellas se sometieron a curado con agua y calcinación para obtener un soporte conformado calcinado con las mismas propiedades que el Ejemplo 1(a).
- b) Hidratación de nuevo. El soporte de aluminato de calcio calcinado conformado se sometió a tratamiento con agua mediante la inmersión de las pellas en agua desmineralizada a 30 °C durante 40 minutos. Las pellas se retiraron y se secaron a 110 °C durante 16 horas.
- 30 c) Preparación de catalizador. A continuación, las pellas se sumergieron en una solución de acetato de Ni (2 g/100 ml) en agua desmineralizada durante 5 minutos a 25 °C.

A continuación, las pellas impregnadas se retiraron y se dejaron drenar durante 5 minutos y se secaron a 110 °C durante 4 horas.

- 35 Las pellas se analizaron mediante microscopía óptica y se halló que el níquel se concentraba alrededor del borde de las pellas.

Ejemplo 6: Soporte de catalizador conformado con orificios pasantes

- 40 Se preparó un soporte de catalizador de aluminato de calcio calcinado de catalizador de 4 orificios y 4 lóbulos de acuerdo con el método del Ejemplo 1. El soporte de catalizador se hidrató de nuevo y se impregnó tres veces a 25 °C con nitrato de níquel de acuerdo con el método del Ejemplo 2. El microanálisis de sonda electrónica (EPMA) de una sección transversal de las pellas de catalizador en estado seco y calcinado resultantes mostró una capa fina de óxido de níquel (área más clara) alrededor del exterior de las pellas y alrededor de la circunferencia de cada uno de los orificios pasantes. La imagen de EPMA se representa en la Figura 3.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de un catalizador que comprende las etapas de:
 - (i) preparar un soporte de catalizador de aluminato de calcio conformado calcinado mediante la formación de un polvo de cemento de aluminato de calcio, opcionalmente, con alúmina y/o cal adicional, hasta dar la forma deseada, la curación del cemento y, posteriormente, la calcinación del soporte conformado mediante el calentamiento a entre 500 y 1.400 °C en aire durante entre 1 y 16 horas,
 - (ii) someter a tratamiento el soporte de aluminato de calcio conformado calcinado con agua, que está libre de sales y, a continuación, secar el soporte a una temperatura en el intervalo de 25-250 °C,
 - (iii) impregnar el soporte secado con una solución que contiene uno o más compuestos de metal y secar el soporte impregnado,
 - (iv) calcinar el soporte impregnado secado, para formar óxido de metal sobre la superficie del soporte y
 - (v) opcionalmente, repetir las Etapas (ii), (iii) y (iv) sobre el soporte recubierto de óxido de metal.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte se alcaliniza mediante la impregnación con una solución de un álcali antes de la calcinación.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el soporte es una pella conformada en forma de una pella cilíndrica que tiene entre 1 y 12 orificios que se extienden a su través y, opcionalmente, entre 2 y 20 flautas o lóbulos.

4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tratamiento del soporte de aluminato de calcio conformado con agua es mediante inmersión o pulverización con agua.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el tratamiento con agua es mediante la inmersión del soporte conformado en agua durante un período de entre 1 y 120 minutos a una temperatura en el intervalo de 10-95 °C.

6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución de impregnación comprende uno o más metales de transición, preferentemente uno o más de cromo, manganeso, níquel, cobalto, hierro, cobre o cinc, más preferentemente uno o más de níquel, cobalto, hierro o cobre, lo más preferentemente níquel.

7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de metal en la solución de impregnación se encuentra en el intervalo de 100-300 g de metal/litro.

8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de impregnación de metal se realiza a temperaturas en el intervalo de 50-90 °C.

9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las Etapas (ii), (iii) y (iv) se repiten hasta que el contenido de óxido de metal del material calcinado se encuentra en el intervalo del 2-25 % en peso.

10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que uno o más compuestos promotores se impregnan en el soporte secado y/o el soporte recubierto de óxido de metal.

11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la calcinación del soporte impregnado se realiza a una temperatura en el intervalo de 250-850 °C.

12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el óxido de metal es un óxido de metal reducible, que comprende, adicionalmente, las etapas de reducir el óxido de metal a una forma elemental con una mezcla de gas que contiene hidrógeno.

13. Un proceso para el reformado con vapor de un hidrocarburo que comprende la etapa de poner en contacto una mezcla de hidrocarburos y vapor a una temperatura y presión elevadas con un catalizador preparado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Un proceso para la metanización de una corriente de gas de corriente de gas de hidrógeno que contiene CO y CO₂ en cantidades en el intervalo del 0,1-0,5 % en volumen que comprende la etapa de poner en contacto la corriente de gas de hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 230-450 °C con un catalizador preparado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

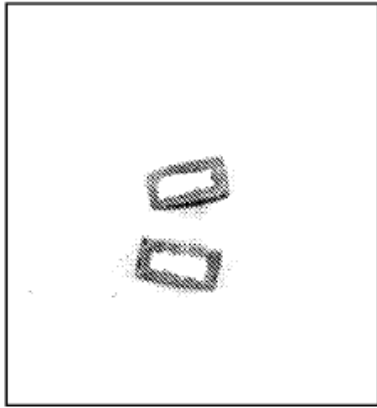


Figura 1

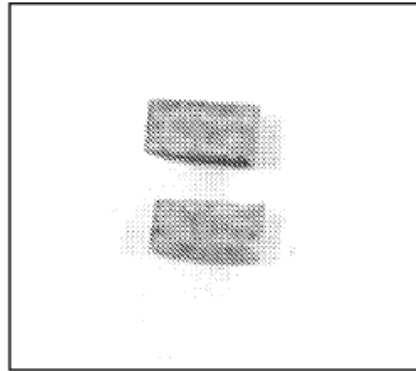


Figura 2 (Comparativo)

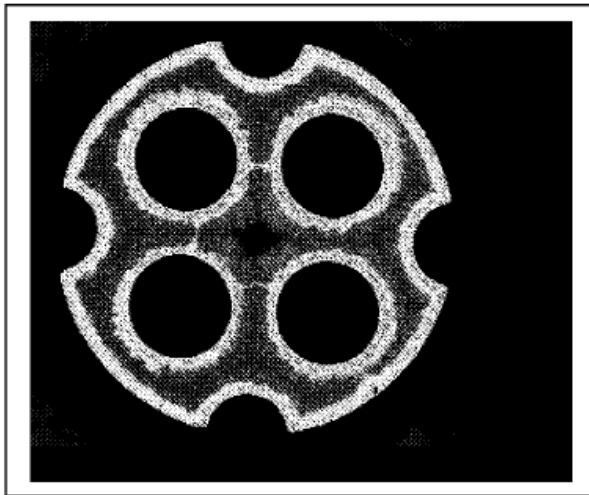


Figura 3