

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 356**

51 Int. Cl.:

B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2013 PCT/EP2013/068784**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048740**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2013 E 13759757 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2900368**

54 Título: **Catalizador de reformado con vapor y procedimiento para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

25.09.2012 WO PCT/EP2012/004001
05.03.2013 WO PCT/EP2013/054440

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2021

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyn, DK

72 Inventor/es:

JACOBSEN, JOACHIM HARTEG;
OVESEN, CHARLOTTE VINDING y
DAUGAARD, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 807 356 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

Catalizador de reformado con vapor y procedimiento para fabricar el mismo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un catalizador de reformado con vapor basado en níquel soportado, un procedimiento para fabricar un catalizador de níquel soportado y catalizadores soportados obtenidos mediante dicho procedimiento. La invención también proporciona el uso de dichos catalizadores en un proceso de reformado con vapor.

10

Antecedentes de la invención

Los procesos de reformado con vapor incluyen pre-reformado, reformado tubular, reformado por intercambio de calor, oxidación parcial catalítica (CPO), reformado auto-térmico y reformado secundario. En el intervalo de temperatura de 400-1300 °C y en presencia de un catalizador basado en metal (níquel), el vapor reacciona con materias primas hidrocarbonadas tales como gas natural y nafta para producir gas de síntesis (monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno). Los catalizadores de reformado con vapor generalmente comprenden níquel en un material de soporte refractario. El níquel está presente como óxido de níquel, que se reduce antes de su uso en el reformador de vapor.

15

20

La "coquización" es un fenómeno común en los procesos de reformado con vapor. Se refiere a la formación de carbono, tal como coque pirolítico, encapsulante o filamentosos, sobre superficies metálicas. La capacidad de suprimir el nivel de coquización puede ser particularmente ventajosa para procesos catalíticos tales como el reformado con vapor. Por ejemplo, la formación de coque puede dañar la estructura mecánica de un catalizador en aplicaciones de alta temperatura (por ejemplo, reformado tubular, reformado por intercambio de calor), así como reducir la actividad de reformado con vapor del catalizador.

25

Se sabe que los metales alcalinos (los del grupo I de la tabla periódica) promueven la gasificación de carbono, mejoran la adsorción de agua y retardan la disociación de metano e hidrocarburos superiores sobre catalizadores de níquel en procesos de reformado con vapor.

30

En particular, los metales alcalinos pueden aumentar la resistencia del catalizador a la coquización. Por ejemplo, los documentos US 7.378.389, US 5.773.589, y la solicitud de patente brasileña N° PI 1000 656-7 describen la impregnación de materiales de soporte con sales de metales alcalinos. Dichos procesos requieren una impregnación en dos etapas (impregnación con sales de metales alcalinos e impregnación con sales de metales), y el metal alcalino no es una parte integral del material de soporte.

35

De forma similar, el documento US 20012/0070367 también divulga un soporte de catalizador que contiene Al, Mg con la posterior adición de potasio, con el que se impregna meramente el soporte, no convirtiéndose en una parte integral del mismo.

40

Sin embargo, los metales alcalinos tienden a migrar desde el catalizador de níquel soportado. Esto puede causar problemas en etapas posteriores del proceso de reformado con vapor, pero además conduce a la pérdida de las propiedades útiles del metal alcalino sobre el catalizador.

45

Otras publicaciones de patentes que se refieren a catalizadores de reformado con vapor incluyen los documentos WO 2012/031341, US 7.767.619 y US 6.984.371. En particular, las publicaciones en las que el álcali se encuentra sobre el soporte pero no es una parte integral del mismo incluyen los documentos WO 2012/121761, US 2006/0008413, GB 1.003.702, US 2.847.836, GB 1.166.491 y GB 1.509.557.

50

Existe aún la necesidad de un catalizador de níquel soportado en el que se reduzca la coquización durante un período prolongado, es decir, uno en el que se reduzca la migración del metal alcalino desde el catalizador.

55 Sumario de la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la producción de un precursor de catalizador de níquel soportado. El procedimiento comprende las etapas siguientes:

60 i) proporcionar una mezcla que comprende:

i. un mineral de magnesio o una sal de magnesio,

ii. opcionalmente, un mineral de calcio o una sal de calcio,

65

iii. un mineral de aluminio o una sal de aluminio, en el que el mineral de aluminio significa un mineral que contiene Al pero no Mg o Ca,

iv. una sal de metal alcalino y

v. opcionalmente agua;

ii) extruir dicha mezcla y calcinar el extruido a una temperatura de 300-600 °C

iii) sinterizar dicha mezcla calcinada a una temperatura de entre 1100-1400 °C para formar un material de soporte;

iv) impregnar dicho material de soporte con una solución acuosa que comprende una sal de níquel para proporcionar un precursor de catalizador de níquel soportado;

v) opcionalmente, repetir la etapa iv.

La invención presenta un procedimiento para producir un catalizador de níquel de reformado con vapor promovido con metal alcalino adecuado para su uso en un proceso de reformado con vapor. La invención mejora la estabilidad del metal alcalino del catalizador en condiciones de reacción a través de un depósito de metal alcalino en el soporte, aumentando así la vida útil del catalizador. Como se explica más adelante, el aumento de la vida útil está directamente relacionado con una mayor actividad del catalizador y su capacidad para prevenir la formación de carbono no deseada.

Este procedimiento comprende producir un precursor de catalizador de níquel soportado mediante el procedimiento anterior, en el que, después de cada etapa de impregnación iv. el precursor de catalizador de níquel soportado se descompone para formar un catalizador de níquel soportado, de forma adecuada a temperaturas de entre 350-500 °C.

La invención se refiere además a un catalizador de níquel soportado y a un precursor de catalizador metálico soportado que puede obtenerse mediante los procedimientos anteriores.

Además, se proporciona un catalizador de níquel soportado que comprende níquel soportado sobre un material de soporte, caracterizado porque dicho material de soporte comprende β -alúmina de potasio o β -alúmina de sodio, o mezclas de las mismas.

Tal como se utilizan en el presente documento, los términos " β -alúmina de potasio o β -alúmina de sodio, o mezclas de las mismas" significan que el soporte contiene fases de β -alúmina de K o fases de β -alúmina de Na o mezclas de las mismas en las que dichas fases pueden estabilizarse o doparse con otro elemento tal como Mg.

La invención también se refiere al uso de un catalizador de níquel soportado según la invención como catalizador en un proceso de reformado con vapor.

También se proporciona un proceso de reformado con vapor, que comprende las etapas siguientes:

i. proporcionar un catalizador de níquel soportado según la invención;

ii. hacer pasar un combustible hidrocarbonado sobre dicho catalizador de níquel soportado en presencia de vapor para producir gas de síntesis.

Descripción de la figura

La figura 1 muestra el contenido de potasio de un catalizador envejecido con respecto al contenido en un catalizador nuevo. Los cuadrados y los rombos muestran el contenido de potasio en el catalizador de los catalizadores según la invención, mientras que los triángulos son datos del catalizador del ejemplo comparativo X.

La figura 2 muestra la actividad relativa de los catalizadores según los ejemplos I-IX (barra izquierda) y el ejemplo comparativo X después del envejecimiento.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la producción de un precursor de catalizador de níquel soportado. El precursor es un intermedio estable en la producción de un catalizador de níquel soportado, y puede convertirse fácilmente en el catalizador de níquel soportado antes de su uso.

En su aspecto más amplio, el procedimiento comprende las etapas siguientes:

i) proporcionar una mezcla que comprende:

- i. un mineral de magnesio o una sal de magnesio,
- ii. opcionalmente, un mineral de calcio o una sal de calcio,
- 5 iii. un mineral de aluminio o una sal de aluminio,
- iv. una sal de metal alcalino y
- v. opcionalmente agua;
- 10 ii) extruir dicha mezcla y calcinar el extruido a una temperatura de 300-600 °C
- iii) sinterizar dicha mezcla calcinada a una temperatura de entre 1100-1400 °C para formar un material de soporte;
- 15 iv) impregnar dicho material de soporte con una solución acuosa que comprende una sal de níquel para proporcionar un precursor de catalizador de níquel soportado;
- v) opcionalmente, repetir la etapa iv.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "mineral de magnesio" significa un mineral que contiene Mg, tal como MgO o $MgAl_2O_4$, preferentemente MgO. El término "mineral de calcio" significa un mineral que contiene Ca, tal como CaO y $CaCO_3$, preferentemente $CaCO_3$; o un aluminato de calcio tal como $CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ y combinaciones de los mismos. El término "mineral de aluminio" significa un mineral que contiene Al pero no Mg o Ca, tal como $AlOOH$, preferentemente en forma de boehmita o gibbsita.

25 En particular, el mineral de magnesio puede ser MgO, $MgCO_3$, $MgAl_2O_4$ o $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ o la sal de magnesio puede ser $Mg(OH)_2$, $Mg(NO_3)_2$ o $Mg(C_2H_3O_2)_2$, de los cuales MgO es el precursor de magnesio preferido. Este componente comprende de forma adecuada entre el 1 y el 12% en peso de la totalidad de la mezcla.

30 Un mineral de calcio o una sal de calcio está opcionalmente presente en la mezcla. Los minerales de calcio adecuados incluyen CaO y $CaCO_3$. Las sales de calcio adecuadas incluyen $Ca(HCO_2)_2$, $Ca(OH)_2$ y $Ca(NO_3)_2$. El más preferido es el $CaCO_3$. Este componente comprende de forma adecuada entre el 0-6% en peso con respecto a la mezcla completa. La mezcla también comprende aluminio mineral o sal de aluminio. Los minerales de aluminio adecuados incluyen $AlOOH$, $Al(OH)_3$ y Al_2O_3 . Las sales de aluminio adecuadas incluyen $Al(NO_3)_3$. Las más preferidas son mezclas de $AlOOH$ y $Al(OH)_3$.

35 Estos componentes comprenden de forma adecuada en total entre el 30-50% en peso de la totalidad de la mezcla.

40 La sal de metal alcalino es una sal seleccionada del grupo I de la tabla periódica, y es de forma adecuada una sal de potasio o sodio, preferentemente una sal de potasio. Los contraiones adecuados incluyen nitrato, hidróxido y carbonato. Las sales de nitrato son las más preferidas. Este componente comprende de forma adecuada entre el 0,5 y 2,5% en peso de la totalidad de la mezcla.

45 La mezcla de la etapa i. opcionalmente puede comprender un ácido mineral, preferentemente ácido nítrico.

50 Se utilizan procedimientos estándar para proporcionar la mezcla, por ejemplo mezclador en Z, mezclador de doble tornillo. La mezcla deberá ser preferentemente homogénea. La mezcla puede estar en la etapa i en forma de una solución acuosa, una suspensión acuosa, un gel o una pasta, preferentemente una pasta. El experto en la técnica puede seleccionar procedimientos de mezclado adecuados, dependiendo de la viscosidad y la naturaleza de la mezcla.

55 La mezcla se extruye utilizando cualquier técnica adecuada para la extrusión cerámica. El producto extruido se calcina a una temperatura de 300-600 °C, preferentemente de 400-500 °C. Así se elimina el agua.

60 Preferentemente, el procedimiento comprende también moler la mezcla así calcinada (extruidos calcinados), mezclar con un aglutinante, particularmente estearato de magnesio, y comprimir dichos extruidos formando comprimidos.

65 La mezcla calcinada, preferentemente en forma de comprimidos obtenidos según la etapa mencionada anteriormente, se sinteriza después a una temperatura de entre 1100-1400 °C para formar un material de soporte. Se produce entre los componentes de la mezcla una difusión atómica, aglomerando así la mezcla.

70 La sinterización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de entre 1200-1400 °C, de forma más preferida de 1250-1350 °C.

75 El procedimiento también puede comprender una forma de realización en la que dicho material de soporte comprende el 8% en peso o más de β -alúmina de potasio. En otra forma de realización, el material de soporte puede comprender

ES 2 807 356 T3

el 3% en peso o más, preferentemente el 5% en peso o más de β -alúmina de potasio, de forma más preferida del 3 al 7% en peso, medido por DRX.

5 El análisis del material de soporte muestra un volumen de poros de al menos 180 ml/kg. Además, el material de soporte tiene preferentemente un área superficial HBET superior a 10 m²/g.

10 El área superficial HBET se determina mediante análisis BET de un solo punto. La muestra se dispone en un tubo en forma de U y se seca a 300 °C en un flujo de helio durante 8 horas. A continuación, el tubo en forma de U con la muestra se enfría en un baño de nitrógeno líquido y el nitrógeno se adsorbe sobre la muestra exponiendo la muestra a un flujo con el 30% de nitrógeno en helio. La concentración de nitrógeno en el gas de salida del tubo en forma de U que contiene la muestra se determina con un TCD (detector de conductividad térmica). Cuando la adsorción ha alcanzado un equilibrio, el baño de enfriamiento se retira y se registra y se integra un pico de desorción. El área superficial BET se obtiene a partir de la cantidad de nitrógeno desorbido de la muestra.

15 El volumen de poros se determina por porosimetría de Hg. La muestra se seca a 250 °C durante 2 horas. El volumen de poros de la muestra se determina llenando los poros con mercurio. La presión se aumenta desde la ambiental a 4140 bares y se reduce de nuevo mientras se recopilan datos de presión y volumen. Los datos recopilados durante la presurización se utilizan para calcular la distribución del tamaño de poro. El material de soporte terminado comprende de forma adecuada el 0,5-2,5% en peso de óxido de potasio, el 70-80% en peso de óxido de aluminio, el 0-8% en peso de óxido de calcio y el 10-24% en peso de óxido de magnesio.

20 Las fases presentes en el material de soporte terminado determinadas por análisis XRD del material de soporte comprenden de forma adecuada el 8% en peso o más de β -alúmina de potasio, el 30-90% en peso de espinela de alúmina de magnesio, el 0-60% en peso de grossita y/o hibonita y el 0- 5% en peso de α -alúmina. La cantidad cuantitativa de fases presentes se determina mediante un análisis de refinamiento de Rietveld del difractograma XRD utilizando el programa comercial HighScore Plus de PANalytical. La cantidad de β -alúmina de potasio dada es la suma de las diferentes fases de β -alúmina de potasio presentes, por ejemplo, $K_{1,62}Mg_{0,62}Al_{10,38}O_{17}$ y $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$.

30 Por lo tanto, los soportes contienen preferentemente fases de β -alúmina de K, por ejemplo $K_{1,62}Mg_{0,62}Al_{10,38}O_{17}$, $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$ determinadas mediante análisis XRD de los espectros XRD (difractograma XRD de polvo) en el que están presentes uno o más de los picos distintivos en las posiciones $2\theta = 7,83, 15,70, 5,50$ y/u $11,10$, que corresponden respectivamente a las líneas de difracción distintivas $d = 11,28 \text{ \AA}$, $d = 5,64 \text{ \AA}$, $d = 16,23 \text{ \AA}$ y/o $d = 8,03 \text{ \AA}$.

35 En un procedimiento preferido según la invención, las etapas adicionales de moler el extruido calcinado, mezclar con un aglutinante, por ejemplo estearato de magnesio o estearato de aluminio o grafito, y comprimir dicho extruido formando comprimidos, se incluyen entre las etapas ii. y iii.

40 Después de la formación del material de soporte, dicho material de soporte se impregna con una solución acuosa que comprende una sal de níquel para proporcionar un precursor de catalizador de níquel soportado. La sal de níquel impregna los poros del material de soporte.

45 La impregnación con sal de níquel (es decir, la etapa iv., anteriormente) puede repetirse 2 o más veces, para obtener la cantidad requerida de Ni, de forma adecuada el 5-15% en peso. La sal de níquel puede ser nitrato de níquel, citrato de níquel o acetato de níquel. La sal de níquel es preferentemente nitrato de níquel. La solución acuosa tiene una concentración de Ni de al menos el 15% en peso de Ni, preferentemente al menos el 20% en peso de Ni.

50 La solución acuosa que comprende una sal de níquel puede comprender una o más sales metálicas adicionales. Los metales adicionales adecuados incluyen paladio, platino, rodio y cobre. Alternativamente, la impregnación con estas sales metálicas adicionales se puede realizar en una etapa separada a la impregnación con una solución acuosa de sal de níquel.

55 La invención también proporciona un procedimiento para la producción de un catalizador de níquel soportado a partir del precursor del catalizador de níquel soportado. Este procedimiento comprende las etapas siguientes: producir un precursor de catalizador de níquel soportado por medio del procedimiento descrito en el presente documento, en el que, después de cada etapa de impregnación iv. el precursor de catalizador de níquel soportado se descompone para formar un catalizador de níquel soportado. La descomposición puede tener lugar en nitrógeno, hidrógeno o aire, preferentemente en aire a presión atmosférica a temperaturas de entre 350 - 500 °C.

60 La invención permite la formación de un nuevo catalizador de níquel soportado, en el que un promotor de metal alcalino está embebido, es decir, integrado, dentro del material de soporte, en lugar de estar impregnado el soporte con el mismo. Esto proporciona claras ventajas en términos de la vida útil del catalizador.

El catalizador de níquel soportado comprende de forma adecuada el 5-20% en peso de monóxido de níquel.

65 De forma adecuada, el catalizador de níquel soportado no se promueve con uno o más compuestos seleccionados de titanio, circonio, itrio, niobio o elementos de la serie de lantano tales como lantano, cerio, praseodimio, neodimio,

prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio. En otras palabras, el único promotor en el catalizador de níquel soportado es una sal de metal alcalino.

5 La invención proporciona el catalizador de níquel soportado definido en una diversidad de formas. En primer lugar, la invención proporciona un catalizador de níquel soportado que se puede obtener mediante el procedimiento expuesto anteriormente.

10 La invención también proporciona un catalizador de níquel soportado que comprende níquel soportado sobre un material de soporte, caracterizado por que dicho material de soporte comprende β -alúmina de potasio o β -alúmina de sodio, o mezclas de las mismas. A este respecto, el material de soporte puede comprender el 8% en peso o más de β -alúmina de potasio, medido por DRX. En otra forma de realización, el material de soporte puede comprender el 3% en peso o más, preferentemente el 5% en peso o más de β -alúmina de potasio, de forma más preferida del 3 al 7% en peso, medido por DRX.

15 Tal como se ha mencionado anteriormente, la cantidad cuantitativa de fases presentes se determina a través de un análisis de refinamiento de Rietveld del difractograma XRD utilizando el programa comercial HighScore Plus de PANalytical. La cantidad de β -alúmina de potasio dada es la suma de las diferentes fases de β -alúmina de potasio presentes, por ejemplo, $K_{1,62}Mg_{0,62}Al_{10,38}O_{17}$ y $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$. Por lo tanto, el soporte contiene preferentemente fases de β -alúmina de K, por ejemplo $K_{1,62}Mg_{0,62}Al_{10,38}O_{17}$, $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$ determinadas mediante análisis XRD de los espectros XRD (difractograma XRD de polvo) en los que están presentes uno o más de los picos distintivos en las posiciones $2\theta = 7,83, 15,70, 5,50$ y/u $11,10$, que corresponden respectivamente a las líneas de difracción distintivas $d = 11,28 \text{ \AA}$, $d = 5,64 \text{ \AA}$, $d = 16,23 \text{ \AA}$ y/o $d = 8,03 \text{ \AA}$.

20 El contenido de metal alcalino afecta a la vida útil y a la actividad del catalizador. Cuanto más metal alcalino, mayor es la vida útil del catalizador. Sin embargo, el metal alcalino suprime la actividad de reformado con vapor. Cuanto menos metal alcalino, mayor es la actividad. Por lo tanto, existe una compensación entre la vida útil necesaria del catalizador y la actividad de reformado con vapor necesaria que determina el intervalo más adecuado de metal alcalino en el catalizador. Por lo tanto, el catalizador de níquel soportado comprende de forma adecuada el 0,2-2% en peso de potasio, preferentemente el 0,5 - 1,5% en peso de potasio, de forma más preferida el 0,7-1,1% en peso de potasio. Hemos encontrado que en estos intervalos los catalizadores no solo son más estables con una vida útil prolongada, sino que también muestran una mayor actividad de reformado.

25 En particular, la vida útil prolongada de los catalizadores de la presente invención está directamente relacionada con su actividad y su capacidad para proteger contra la formación de carbono. La integración del álcali dentro del soporte o vehículo crea un depósito de álcali que puede reponer el álcali sobre la superficie de los cristallitos de níquel a medida que disminuye con el tiempo. En los catalizadores convencionales promovidos con álcali, el álcali está esparcido a lo largo de la superficie del material de soporte y las partículas de níquel. Si bien esto evita la formación indeseada de carbono, un gran número de los sitios activos de níquel que de otro modo deberían estar disponibles para el reformado están cubiertos por el álcali. Esto produce como consecuencia una menor actividad. En la presente invención, un depósito de álcali se integra dentro del soporte dejando de este modo en la superficie activa solo la cantidad requerida de álcali para evitar la formación de carbono y dejando más sitios de níquel disponibles para el reformado. Se obtiene una mayor actividad a la vez que se evita la formación de carbono.

40 Los catalizadores de níquel soportados de la invención son útiles en procesos de reformado con vapor. La invención proporciona así el uso de un catalizador de níquel soportado según la invención como catalizador en un proceso de reformado con vapor. La invención también proporciona un proceso de reformado con vapor que comprende las etapas siguientes:

- 45
- 50 i. proporcionar un catalizador de níquel soportado según la invención;
 - ii hacer pasar un combustible hidrocarbonado sobre dicho catalizador de níquel soportado en presencia de vapor para producir gas de síntesis.

55 La invención se ha descrito con referencia a una serie de formas de realización y ejemplos, así como la figura. Sin embargo, la invención no está restringida por los mismos, y el experto es capaz de adaptar la invención dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

60 Ejemplo I

Preparación del soporte:

Alimentación A: 1,1 g de KNO_3

65 Alimentación B: mezcla seca de 72,7 g de boehmita, 18,0 g de gibbsita, 22,0 g de MgO y 2,1 g de $CaCO_3$

5 La alimentación A se añade a un mezclador en Z que contiene 100 g de agua y 5,2 g de HNO₃ (65 % en peso) termostatzado a 70 °C. Cuando se disuelve la alimentación A, se añade la alimentación B y la mezcla se mezcla hasta homogeneidad. La pasta se alimenta después a una extrusora. Los extruidos se calcinan a 450-500 °C. Los extruidos calcinados se muelen y se mezclan con estearato de magnesio y se comprimen formando comprimidos. Los comprimidos se sinterizan a 1200-1350 °C.

Impregnación del soporte:

10 El soporte se impregna mediante humectación incipiente con una solución de nitrato de níquel. Después de la impregnación, el nitrato de níquel se descompone a 450 °C.

Ejemplo II

15 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones siguientes para la alimentación A:

20 Alimentación A: 2,3 g de KNO₃

Impregnación del soporte:

25 Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo III

Preparación del soporte:

30 Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para la alimentación A:

Alimentación A: 3,2 g de KNO₃

35 Impregnación del soporte:

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo IV

40 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para las alimentaciones A y B:

45 Alimentación A: 2,3 g de KNO₃

Alimentación B: mezcla seca de 77,0 g de boehmita, 16,2 g de gibbsita, 19,2 g de MgO y 5,5 g de CaCO₃

50 Impregnación del soporte:

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo V

55 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para las alimentaciones A y B:

60 Alimentación A: 3,3 g de KNO₃

Alimentación B: mezcla seca de 77,0 g de boehmita, 16,2 g de gibbsita, 19,2 g de MgO y 5,5 g de CaCO₃

65 Impregnación del soporte:

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo VI

5 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para las alimentaciones A y B:

10 Alimentación A: 1,4 g de KNO_3

Alimentación B: mezcla seca de 77,8 g de boehmita, 16,6 g de gibbsita, 18,0 g de MgO y 7,7 g de CaCO_3

Impregnación del soporte:

15

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo VII

20 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para las alimentaciones A y B:

25 Alimentación A: 3,5 g de KNO_3

Alimentación B: mezcla seca de 77,8 g de boehmita, 16,6 g de gibbsita, 18,0 g de MgO y 7,7 g de CaCO_3

Impregnación del soporte:

30

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo VIII

35 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para las alimentaciones A y B:

40 Alimentación A: 3,8 g de KNO_3

Alimentación B: mezcla seca de 80,4 g de boehmita, 14,4 g de gibbsita, 16,8 g de MgO y 8,9 g de CaCO_3

Impregnación del soporte:

45

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo IX

50 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero con las especificaciones de alimentación siguientes para las alimentaciones A y B:

55 Alimentación A: 4,7 g de KNO_3

Alimentación B: mezcla seca de 80,4 g de boehmita, 14,4 g de gibbsita, 16,8 g de MgO y 8,9 g de CaCO_3

Impregnación del soporte:

60

Procedimiento tal como en el ejemplo I.

Ejemplo X - Impregnación con potasio

65 Preparación del soporte:

Procedimiento y especificaciones tal como en el ejemplo I pero sin adición de alimentación A y las especificaciones siguientes para la alimentación B:

Alimentación B: mezcla seca de 78,1 g de boehmita, 16,4 g de gibbsita, 18,0 g de MgO y 7,6 g de CaCO₃

5

Impregnación del soporte:

El soporte se impregna mediante humectación incipiente con una solución de nitrato de níquel y nitrato de potasio, en la que la relación entre níquel y potasio sobre una base molar es 24. Después de la impregnación, el catalizador se descompone a 450 °C.

10

Los soportes preparados según el procedimiento descrito en los ejemplos I-IX se caracterizan por contener fases de β-alúmina de K (por ejemplo, K_{1,62}Mg_{0,62}Al_{10,38}O₁₇, K₂Mg₄Al₃₀O₅₀) determinadas mediante análisis XRD de los espectros XRD (difractograma XRD de polvo) en los que están presentes uno o más de los picos distintivos en las posiciones 2θ = 7,83, 15,70, 5,50 y/u 11,10, que corresponden respectivamente a las líneas de difracción distintivas d = 11,28 Å, d = 5,64 Å, d = 16,23 Å y/o d = 8,03 Å.

15

La estabilidad del potasio se examina en un experimento de pérdida de potasio en el que el catalizador reducido se envejece en un reactor de flujo de tapón en una mezcla de agua, hidrógeno y dióxido de carbono a temperaturas de 500 a 830 °C y una presión total de 5 bar g durante 31 horas. La pérdida de potasio se determina midiendo el contenido de potasio por análisis químico en el catalizador antes y después del ensayo. Se observa una mejor estabilidad de potasio para los catalizadores de los ejemplos I-IX producidos según el nuevo procedimiento en comparación con el catalizador producido según el ejemplo X (véase la figura 1). Además, la figura 2 muestra que las actividades relativas de los catalizadores a una temperatura de envejecimiento de 675 °C según los ejemplos I-IX (barra izquierda) son 2-3 veces más altas que el catalizador según el ejemplo comparativo X.

20

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un precursor de catalizador de níquel soportado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- 5 i) proporcionar una mezcla que comprende:
- i. un mineral de magnesio o una sal de magnesio,
- 10 ii. opcionalmente, un mineral de calcio o una sal de calcio,
- iii. un mineral de aluminio o una sal de aluminio, en el que el mineral de aluminio significa un mineral que contiene Al pero no Mg o Ca,
- 15 iv. una sal de metal alcalino y
- v. opcionalmente agua;
- 20 ii) extruir dicha mezcla y calcinar el extruido a una temperatura de 300-600 °C
- iii) sinterizar dicha mezcla calcinada a una temperatura de entre 1100-1400 °C para formar un material de soporte;
- iv) impregnar dicho material de soporte con una solución acuosa que comprende una sal de níquel para proporcionar un precursor de catalizador de níquel soportado;
- 25 v) opcionalmente, repetir la etapa iv.
2. Un procedimiento para la producción de un catalizador de níquel soportado, comprendiendo dicho procedimiento producir un precursor de catalizador de níquel soportado mediante el procedimiento según la reivindicación 1, en el que, después de cada etapa de impregnación iv. el precursor de catalizador de níquel soportado se descompone para formar un catalizador de níquel soportado, de forma adecuada a temperaturas de entre 350-500 °C.
- 30 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de la etapa i. comprende adicionalmente un ácido mineral, preferentemente ácido nítrico.
- 35 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente la etapa de moler el extruido calcinado, mezclar con un aglutinante y comprimir dicho extruido formando comprimidos, entre las etapas ii. y iii.
- 40 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de metal alcalino es una sal de potasio o de sodio, preferentemente una sal de potasio.
- 45 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de la etapa i. se encuentra en forma de una solución acuosa, una suspensión acuosa, un gel o una pasta, preferentemente una pasta.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa iv. se repite 2 o más veces utilizando una solución acuosa de una sal de níquel que tiene una concentración de Ni de al menos el 15% en peso de Ni, preferentemente al menos el 20% en peso de Ni.
- 50 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que el catalizador de níquel soportado no se promueve con uno o más compuestos seleccionados de entre titanio, circonio, itrio, niobio o elementos de la serie del lantano, tales como lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio.
- 55 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de níquel es nitrato de níquel, citrato de níquel o acetato de níquel.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material de soporte comprende el 8% en peso o más de β -alúmina de potasio.
- 60 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho material de soporte tiene un volumen de poros de al menos 180 ml/kg.
- 65 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho material de soporte tiene un área superficial HBET superior a 10 m²/g.

13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sinterización se realiza a una temperatura de entre 1200-1400 °C, preferentemente de 1250-1350 °C.
- 5 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mineral de magnesio o la sal de magnesio de la etapa i. se proporciona en una cantidad del 1-12% en peso con respecto a la totalidad de la mezcla.
- 10 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mineral de calcio o la sal de calcio de la etapa i. se proporciona en una cantidad del 0-6% en peso con respecto a la totalidad de la mezcla.
- 15 16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mineral de aluminio o la sal de aluminio de la etapa i. se proporciona en una cantidad del 30-50% en peso con respecto a la totalidad la mezcla.
17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de metal alcalino de la etapa i. se proporciona en una cantidad del 0,5-2,5% en peso con respecto a la totalidad de la mezcla.
- 20 18. Un precursor de catalizador de níquel soportado que se puede obtener mediante el procedimiento de la reivindicación 1.
19. Un catalizador de níquel soportado que se puede obtener mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2-17.
- 25 20. El catalizador de níquel soportado según la reivindicación 19, caracterizado por que dicho material de soporte comprende el 3% en peso o más de β -alúmina de potasio, medido por XRD.
21. El catalizador de níquel soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 19-20, que comprende el 0,2-2% en peso de potasio, preferentemente el 0,5-1,5% en peso de potasio, de forma más preferida el 0,7-1,1% en peso de potasio.
- 30 22. El catalizador de níquel soportado según cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que el material de soporte terminado comprende el 0,5-2,5% en peso de óxido de potasio, el 70-80% en peso de óxido de aluminio, el 0-8% en peso de óxido de calcio y el 10-24% en peso de óxido de magnesio.
- 35 23. El catalizador de níquel soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que las fases presentes en el material de soporte terminado determinadas por análisis XRD del material soportado comprenden el 8% en peso o más de β -alúmina de potasio, el 30-90% en peso de espinela de alúmina de magnesio, el 0-60% en peso de grossita y/o hibonita y el 0-5% en peso de α -alúmina.
- 40 24. El catalizador de níquel soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que los soportes tienen un espectro XRD en el que están presentes uno o más de los picos distintivos en las posiciones $2\theta = 7,83, 15,70, 5,50$ y/o $11,10$, correspondientes respectivamente a las líneas de difracción distintivas $d = 11,28 \text{ \AA}$, $d = 5,64 \text{ \AA}$, $D = 16,23 \text{ \AA}$ y/o $d = 8,03 \text{ \AA}$.
- 45 25. Uso de un catalizador de níquel soportado según cualquiera de las reivindicaciones 19-21 como catalizador en un proceso de reformado con vapor.
26. Un proceso de reformado con vapor que comprende las etapas siguientes:
- 50 i) proporcionar un catalizador de níquel soportado según cualquiera de las reivindicaciones 19-21;
- ii) hacer pasar un combustible hidrocarbonado sobre dicho catalizador de níquel soportado en presencia de vapor para producir gas de síntesis.

Fig. 1

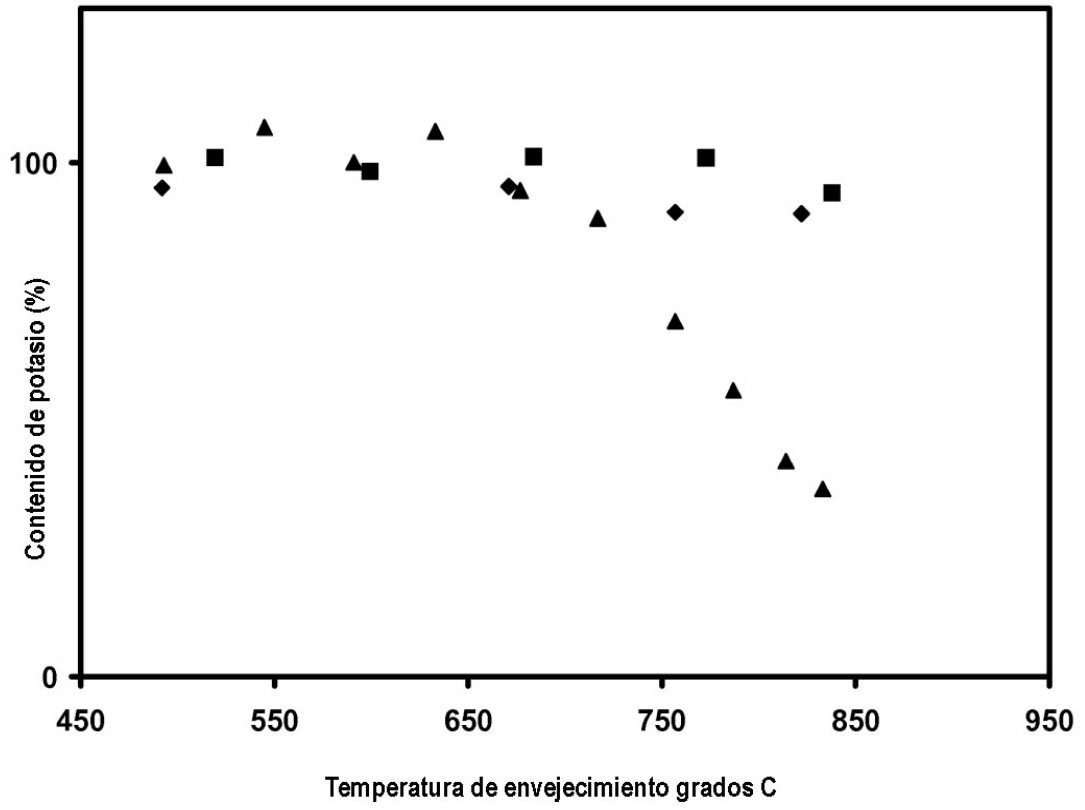


Fig. 2

