



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 569**

51 Int. Cl.:
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02004397 .2**
96 Fecha de presentación : **06.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1238702**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.09.2002**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de catalizadores con pequeña contracción en volumen.**

30 Prioridad: **08.03.2001 DE 101 11 197**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Hölzle, Markus;**
Sprague, Michael Jolyon;
Harth, Klaus y
Pöpel, Wolfgang Jürgen

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 310 569 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).

ES 2 310 569 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de catalizadores con pequeña contracción en volumen.

5 La invención se refiere a procedimientos para la obtención de catalizadores, especialmente de catalizadores para el reformado del metanol, con una pequeña contracción en volumen, así como al empleo de estos catalizadores para el reformado con vapor del metanol o de los alcoholes superiores, para la oxidación parcial de hidrocarburos con objeto de obtener hidrógeno o como catalizador para el desplazamiento del CO.

10 En el caso de los vehículos automóviles que funcionan por medio de células de combustible se genera el hidrógeno necesario, de manera ventajosa, sólo durante el servicio de marcha a partir de un combustible líquido. En el caso en que el combustible sea el metanol, esto se lleva a cabo, en principio, mediante reformado con vapor, mediante reformado autotérmico o mediante oxidación parcial. Cuando se utilicen hidrocarburos como combustible es posible una obtención de hidrógeno mediante la oxidación parcial o mediante la oxidación autotérmica parcial. El CO, que se forma siempre de manera concomitante, como producto principal o bien como producto secundario, tiene que eliminarse bien mediante un desplazamiento de vapor de agua o bien tiene que transformarse, mediante oxidación selectiva, en CO₂, que no es nocivo para las células de combustible.

15 El reformado con vapor de agua del metanol y la reacción de desplazamiento del CO son aceleradas por catalizadores que contienen Cu. En la mayoría de los casos se trata de productos con la composición química preponderante CuO/ZnO/MeO con MeO = por ejemplo Al₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, Cr₂O₃. Tales catalizadores se fabrican en forma de óxido y, a continuación, se activan, en la mayoría de los casos, en el reactor bajo condiciones reductoras, transformándose entonces el CuO para dar Cu elemental, que es la especie catalíticamente activa propiamente dicha. La reducción de tales catalizadores está siempre relacionada con una contracción en volumen y una contracción en masa del cuerpo moldeado del catalizador. Esta contracción se encuentra, de manera típica, en un orden de magnitud comprendido entre un 10 y un 25%. Esto hace que no sea utilizada hasta una cuarta parte inclusive del espacio de la reacción, en el caso de un reactor completamente cargado (por ejemplo de un reactor de haces tubulares o de un reactor intercambiador de calor de platos). Esto no es deseable, especialmente en el caso de los reformadores móviles, que son construidos de la manera más compacta posible.

20 El empleo de catalizadores para la generación de hidrógeno en aplicaciones móviles, en principio en vehículos automóviles que trabajan con células de combustible, plantea condiciones marco que van más allá de lo que es necesario en el caso de las aplicaciones industriales.

25 De este modo, está fuertemente limitado, también, el tamaño de los reactores como consecuencia del poco espacio disponible en el vehículo automóvil. El espacio para la reacción, presente en el reactor, tiene que llenarse por completo con catalizador con el fin de que no exista un volumen vacío en exceso. Puede evitarse una fijación del catalizador como consecuencia del espacio vacío formado. Cuando el catalizador esté presente, por ejemplo, en forma de carga a granel, podrán quedar sometidos a un movimiento de agitación los pellets del catalizador durante el servicio de marcha, como consecuencia de las elevadas sollicitaciones mecánicas. Esto puede conducir a un claro aumento del desgaste por rozamiento. Este desgaste por rozamiento no es deseado puesto que puede conducir a la obstrucción o a perturbaciones de otro tipo en los componentes conectados aguas abajo.

30 Puede presentarse un problema adicional cuando el reformador sea calentado directamente. En este caso, se desiste de un líquido caloportador, generándose, por el contrario, el calor, que es necesario para el reformado, directamente mediante la combustión catalítica del hidrógeno o del metanol. Puede producirse un rápido recalentamiento con un tipo semejante de la generación del calor, cuando no estén en contacto con el catalizador partes de los tubos o bien de las placas del reactor. Un recalentamiento de este tipo conduce, por un lado, a una fatiga del material en el reactor, sin embargo puede conducir, por otro lado, incluso a la carbonización del combustible empleado.

35 La publicación 5,345,005 divulga un procedimiento para la obtención de un catalizador que contiene cobre, cinc y óxido de aluminio por mezcla de una solución que contiene sales de cobre y sales de cinc con una solución que contiene una sal de aluminio, la separación del precipitado formado, el secado y la calcinación.

40 La publicación US 4,305,842 divulga un procedimiento para la obtención de un catalizador, que contiene óxido de cobre, óxido de cinc, óxido de aluminio y, en caso dado, óxido de boro, por mezcla de los precipitados que son obtenidos por la precipitación de una sal de cinc o bien por la precipitación de una sal de cobre con un compuesto precursor del aluminio y subsiguiente calcinación.

45 Se conoce ya, desde hace mucho tiempo, el problema de la contracción en volumen y se han descrito también postulados de soluciones a este respecto. De este modo, la publicación EP-A-0 884 272 se refiere al envejecimiento previo de un catalizador basado en cobre mediante el reformado de metanol durante aproximadamente 50 horas. El "envejecimiento previo" puede llevarse a cabo en un reactor especial o en el propio reactor para el reformado, teniéndose que llevar a cabo varias recargas de catalizador, en el caso citado en último lugar.

50 La publicación EP-A-0 884 270 se refiere a otro procedimiento de tratamiento previo para el mismo sistema catalítico. En este caso, se somete a un envejecimiento previo al catalizador bajo atmósfera inerte o bajo atmósfera oxidante a temperaturas > 300°C. Sin embargo, con un tratamiento previo de este tipo, que representa, en principio, una calcinación adicional, pueden conseguirse únicamente pequeñas contracciones en volumen.

ES 2 310 569 T3

Los dos postulados, según las publicaciones EP-A 0 884 272 o bien EP-A 0 884 270 contienen, sin embargo, en principio, otra etapa de obtención además de la obtención propiamente dicha del catalizador. Las etapas son engorrosas (especialmente en el caso de la publicación EP-A 0 884 272) y deben evitarse dentro de lo posible.

5 Otro efecto secundario negativo, que se presenta, así mismo, en todos los casos, con ocasión de la reducción de los catalizadores, consiste en una disminución de la estabilidad mecánica. De manera especial, en el caso de los catalizadores en forma de tabletas, la dureza estructural (resistencia a la compresión lateral/ resistencia a la compresión frontal) en con frecuencia sólo una fracción de la dureza inicial, estando presente el catalizador todavía en forma de óxido en el momento de la realizarse su medición. Sin embargo, la pequeña estabilidad mecánica de las tabletas no es deseable en el caso de los reformadores móviles. Cuando se presente, por ejemplo, una carga a granel compactada en forma de tabletas de catalizador, se produce siempre un cierto rozamiento entre las tabletas en el servicio de marcha, lo cual puede conducir a un mayor desgaste por rozamiento, de manera especial en las esquinas y en los bordes de las tabletas. Este desgaste por rozamiento es independiente de que se forme un espacio hueco por encima de la carga a granel -como consecuencia de la contracción en volumen-.

15 Existen diversos postulados relativos a la obtención de tabletas de catalizador, mecánicamente estables, incluso en estado reducido, que, por un lado, tienen como cometido una mejora de la masa activa, y que describen también, por otro lado, los aditivos para el entabletado, con el fin de aumentar la estabilidad mecánica. De este modo, se ha descrito en la publicación DE-A-195 05 347 un procedimiento según el cual se transforma en tabletas un catalizador que contiene Cu mediante la adición de polvo de Cu o de aluminio. Esto conduce a un claro aumento de la dureza del catalizador incluso en estado reducido. Sin embargo, un inconveniente de este procedimiento consiste en que la actividad de tales catalizadores es siempre menor que la actividad de los catalizadores comparables, sin adición metálica.

25 La tarea de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la obtención de un catalizador, que presente ulteriormente durante el funcionamiento una contracción de volumen fuertemente disminuida hasta nula al mismo tiempo que presente una resistencia mecánica claramente aumentada. Tales catalizadores son empleados, de manera preferente, para el reformado con vapor de agua de metanol o de alcoholes superiores, para la oxidación parcial de hidrocarburos o como catalizador para el desplazamiento del CO. Esto debe ser válido, de manera especial, para los catalizadores dispuestos en un reactor, que sean empleados por regla general en forma de cuerpos moldeados. La pérdida de volumen en el momento de la puesta en marcha del funcionamiento debe ser, de manera preferente, del 5% como máximo, de manera especialmente preferente del 4% como máximo. Por otra parte los catalizadores, preparados de conformidad, deben presentar una elevada dureza mecánica junto a una pequeña contracción en volumen.

35 La tarea se resuelve, de conformidad con la invención, mediante un procedimiento para la obtención de catalizadores, especialmente de catalizadores para el reformado del metanol, que contienen cobre pasivado y óxido de cinc y óxido de aluminio, mediante

- 40 (1) (a) la precipitación de una solución de sales de cinc y de aluminio, estando comprendida la relación atómica Zn : Al entre 3 : 1 y 1 : 3, con una solución de carbonato alcalino a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 5 y 12 y a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C,
- 45 (b) la separación y el lavado del precipitado para la eliminación de los iones alcalinos,
- (c) el secado del precipitado,
- (d) la calcinación del precipitado a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 250 y 800°C, para dar un óxido mixto,
- 50 (e) la dispersión del óxido mixto en una solución ácida de sales de sobre y de cinc, estando comprendida la relación atómica Cu : Zn, en la solución, entre 1 : 5 y 20 : 1,
- 55 (f) la precipitación de la dispersión con una solución de carbonato alcalino a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 6 y 9 y a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C,
- (g) la realización de las etapas (b) hasta (d),
- 60 pudiendo contener las soluciones en las etapas (a) y/o (e) sales u óxidos adicionales de uno o varios elementos de los metales del platino de los grupos 4, 5, 11 y de los lantánidos del Sistema Periódico de los Elementos o pueden aplicarse las sales o los óxidos sobre los óxidos mixtos,
- 65 (2) la calcinación del precursor sólido del catalizador, obtenido en la etapa (1), hasta que se alcance un contenido en aniones a partir del agente de precipitación, especialmente un contenido en carbonato, determinado como CO₃, comprendido entre un 0,1 y un 2,5% en peso,

ES 2 310 569 T3

- (3) el moldeo y, en caso dado, la reducción y la pasivación del precursor calcinado del catalizador procedente de la etapa (2) en un orden arbitrario, para la formación del catalizador.

Los componentes que han sido indicados son, de manera preferente, los componentes principales del catalizador.

Por otro lado se resuelve la tarea, de conformidad con la invención, por medio de los catalizadores, que pueden ser obtenidos según el procedimiento, y por medio de un procedimiento para reducir la contracción en volumen durante el funcionamiento de los catalizadores (para el reformado del metanol), según el cual se preparan los catalizadores (para el reformado del metanol) según el procedimiento precedente.

Cuando se habla del contenido en aniones en la etapa (2) quiere indicarse, en general, los aniones del agente de precipitación, que permanecen en el precursor del catalizador tras la precipitación. Así pues, se encontrará carbonato residual cuando se haya empleado un agente de precipitación que contenga carbonato, tal como por ejemplo el carbonato de sodio. Esto ocurre también por regla general en el caso de los productos a escala industrial. Así mismo, podrá emplearse naturalmente, también, una lejía de hidróxido de sodio o el ácido oxálico como agente de precipitación. Esto conduciría entonces a un hidróxido residual o bien a un oxalato residual.

La invención se refiere, así mismo, a un procedimiento para el reformado con vapor de metanol mediante la reacción de metanol y agua sobre un catalizador de este tipo, preferentemente a una presión comprendida entre 0,5 y 10 bares y a una temperatura comprendida entre 150 y 450°C.

La invención se refiere, así mismo, a un procedimiento para la conversión de CO mediante la reacción con agua sobre un catalizador de este tipo, para la formación de dióxido de carbono y de hidrógeno.

Los catalizadores, preparados según el procedimiento, de conformidad con la invención, presentan una contracción en volumen durante o bien tras el funcionamiento, preferentemente menor que el 5%, de manera especialmente preferente menor que el 4% al mismo tiempo que presentan una elevada resistencia mecánica durante el funcionamiento, es decir en el estado reducido.

Ambas cosas se consiguen mediante la calcinación de un precursor del catalizador constituido por sales metálicas básicas, tales como los oxalatos, los hidróxidos, de manera especial los carbonatos metálicos de tal manera, que permanezca en el catalizador una cantidad determinada de iones residuales, especialmente de carbonato residual. La cantidad está comprendida entre un 0,1 y un 2,5% en peso, de manera preferente está comprendida entre un 0,2 y un 2,0% en peso, de manera especial está comprendida entre un 0,3 y un 1,5% en peso. Esto puede controlarse mediante la elección de la temperatura y mediante la duración de la calcinación. Sin embargo, la temperatura no debe ser demasiado elevada puesto que, en otro caso, puede deteriorarse de manera irreversible el catalizador. De manera ventajosa, para este proceso se toma el polvo precipitado seco, que se presenta en la producción a escala industrial en la mayoría de los casos en forma de polvo atomizado. El polvo calcinado, de conformidad con la invención, puede elaborarse ulteriormente para dar cuerpos moldeados, pudiéndose imaginar, entre otras, las etapas siguientes:

- el compactado previo y el entabletado del polvo, tratado previamente de conformidad con la invención, para dar tabletas.
- la maceración, el amasado/la molienda con rodillos y la extrusión para dar cuerpos moldeados en forma de barretas.
- la maceración, el amasado/la molienda con rodillos y la extrusión para dar cuerpos moldeados complejos tales como estructuras monolíticas o placas de catalizador con o sin estructura secundaria.
- el calentamiento de la masa catalíticamente activa sobre un soporte inerte o, en caso dado, catalíticamente activo, por medio de revestimiento de alta calidad (hicoating) o de procedimientos similares.

Naturalmente, en todos los procesos se permite el empleo de aglutinantes y de aditivos. Así mismo puede imaginarse un gran número de otras posibilidades para la elaboración ulterior.

El procedimiento descrito permite la obtención de cuerpos moldeados con

- una pequeña contracción en volumen durante el funcionamiento como catalizador,
- una elevada resistencia mecánica durante el funcionamiento en estado reducido.

Los catalizadores, de conformidad con la invención, se caracterizan por una pequeña contracción en volumen en combinación con una elevada resistencia mecánica. De manera especial, el catalizador, de conformidad con la invención, está caracterizado por la combinación de ambas propiedades: pequeña contracción en volumen con una elevada resistencia mecánica simultánea.

ES 2 310 569 T3

Debe considerarse como una gran ventaja de la invención el hecho de que no debe pagarse la menor contracción, de conformidad con la invención, con una etapa adicional del procedimiento, sino que se optimiza una etapa típica del procedimiento a la hora de la obtención del catalizador, de manera concreta la calcinación, en lo que se refiere al contenido en aniones, especialmente al contenido en CO_3 . De igual modo, sucede que no se requiere ningún otro aditivo para conseguir la disminución de la contracción en volumen. Los aditivos de todo tipo reducen, de manera completamente obligatoria, la proporción de la masa catalíticamente activa con respecto al volumen del reactor. Por el contrario, la calcinación es una etapa absolutamente usual en la obtención de un catalizador por precipitación para transformar los precursores, que se forman durante la precipitación, en la especie catalíticamente activa. En este caso se eligen, de manera típica, temperaturas próximas a los 300°C , que, sin embargo, pueden estar situadas claramente por debajo o por encima de este valor, preferentemente comprendidas entre 200 y 400°C , de manera especial comprendidas entre 250 y 350°C . Sin embargo, estas temperaturas pueden desplazarse también según el sistema catalítico. De este modo, los catalizadores que son precipitados mediante lejías de hidróxidos de sodio requieren, en la mayoría de los casos, temperaturas más elevadas para conseguir el efecto deseado. Las temperaturas dependen, así mismo, del horno empleado (horno de mufla en el laboratorio-horno giratorio en la industria) y pueden representar en este caso con frecuencia las temperaturas ajustadas por regla general, pudiendo desviarse claramente de estos valores las temperaturas internas de los hornos, especialmente en el caso de los hornos giratorios. Además de la temperatura de la calcinación puede tener significado también la duración de la calcinación para las prestaciones del catalizador acabado. Sin embargo, en este caso el intervalo depende del caudal de los tubos giratorios industriales y, por lo tanto, se encuentra comprendida, de manera preferente entre $0,1$ y 1 hora, de manera especial entre $0,2$ y $0,6$ horas, en la mayoría de los casos se encuentra en el orden de magnitud de una hora.

No puede deducirse de la ingente cantidad de literatura existente para la obtención de catalizadores, que contienen Cu , especialmente de catalizadores de óxidos mixtos de Cu-Zn-Al , que tenga que ajustarse específicamente el contenido residual en aniones, especialmente un contenido residual en carbonato de un catalizador para obtener una contracción en volumen óptima. Por el contrario, el contenido "típico" en aniones residuales, especialmente en carbonato residual, es, frecuentemente, mayor que un 5 y llega hasta un 10% . El contenido residual en carbonato (contenido residual en hidróxido) no ha sido indicado en la mayoría de las publicaciones. El contenido residual en carbonato puede depender de la composición química de la masa activa, en principio depende, sin embargo, del tipo de la calcinación.

En la mayoría de las publicaciones se utiliza el concepto de pérdida por calcinación en lugar del contenido en aniones. Ambas magnitudes se refieren a la cantidad residual en aniones que pueden ser descompuestos en el producto. La determinación de la pérdida por calcinación se lleva a cabo mediante simple recocido a 900°C , mientras que, por el contrario, el contenido en aniones se determina por medio del análisis químico.

De este modo, las publicaciones EP-A-0 034 388 y EP-A-0 152 809 describen catalizadores a base de cobre para la obtención de metanol y de alcoholes superiores. En la publicación EP-A-0 034 338 se han citado en la tabla 1 pérdidas típicas por calcinación para los catalizadores ejemplificativos. Éstas se encuentran alrededor de un 5 hasta un 8% , como era de esperar también de acuerdo con las condiciones indicadas para la calcinación (3 horas a 400°C). Así mismo, la tabla muestra que la pérdida por calcinación depende, en principio, del nivel y de la duración de la calcinación y depende menos de la composición química de los catalizadores.

La publicación EP-A-0 152 809 describe sistemas catalíticos similares, que son adecuados, así mismo, para la obtención de metanol y de homólogos superiores. En este caso, la pérdida por calcinación de los catalizadores, que han sido indicados en la tabla 1, se encuentra comprendida entre un 10 y un 15% en peso. Estos valores, relativamente elevados, se producen debido a que los catalizadores han sido calcinados únicamente a temperaturas próximas a los 280°C .

De conformidad con la invención se ha encontrado ahora una relación entre la contracción en volumen y la dureza estructural del catalizador con el contenido residual en aniones, especialmente con el contenido residual en carbonato, que permite la optimización específica de estos parámetros y, por lo tanto, de los catalizadores.

De igual modo, en el procedimiento, de conformidad con la invención, puede reducirse primero, en la etapa (3), el precursor calcinado del catalizador procedente de la etapa (2), a continuación se pasiva y, seguidamente, se somete al moldeo. De igual modo, es posible moldear primero el precursor calcinado del catalizador, procedente de la etapa (2) y, a continuación, llevar a cabo la reducción, verificándose con frecuencia que el catalizador obtenido ya no es piróforo y, por lo tanto, puede desistirse de una pasivación.

Los catalizadores para el reformado del metanol, preparados de conformidad con la invención, están constituidos por catalizadores que contienen cobre (por regla general pasivado) y óxido de cinc u óxido de magnesio. El catalizador contiene adicionalmente óxido de aluminio, junto al cobre y al óxido de cinc, y se prepara en la etapa (1) mediante precipitación de soluciones de sales de cinc, de aluminio y de cobre.

Los catalizadores adecuados contienen, además de cobre y de óxido de cinc, óxido de aluminio, que puede ser reemplazado, al menos en parte, por óxidos correspondientes de circonio, de cromo, de manganeso, de lantano o de itrio.

ES 2 310 569 T3

La obtención del precursor del catalizador se lleva a cabo en la etapa (1) mediante

- (a) la precipitación de una solución de sales de cinc y de aluminio, estando comprendida la relación atómica Zn : Al entre 3 : 1 y 1 : 3, con una solución de carbonato alcalino, a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 5 y 12 y a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C,
- (b) la separación y el lavado del precipitado para la eliminación de los iones alcalinos,
- (c) el secado del precipitado,
- (d) la calcinación del precipitado a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 250 y 800°C para dar un óxido mixto,
- (e) la dispersión del óxido mixto en una solución ácida de sales de cobre y de cinc, estando comprendida la relación atómica Cu : Zn, en la solución, entre 1 : 5 y 20 : 1,
- (f) la precipitación de la dispersión con una solución de carbonato alcalino a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 6 y 9 y a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C,
- (g) la realización de las etapas (b) hasta (d), pudiendo contener las soluciones en las etapas (a) y/o (e), adicionalmente, sales u óxidos de uno o varios elementos de los metales del platino de los grupos 4, 5, 11 y de los lantánidos del Sistema Periódico de los Elementos o pudiéndose aplicar las sales o los óxidos sobre los óxidos mixtos.

La composición química del catalizador, preparado de este modo, puede variar dentro de amplios límites. De manera preferente, la relación atómica Cu : Zn está comprendida entre 1 : 5 y 5 : 1, de manera especialmente preferente está comprendida entre 1 : 1 y 4 : 1, de manera especial está comprendida entre 2 : 1 y 3 : 1. La relación atómica (Cu + Zn) : Al esta comprendida, de manera preferente, entre 99 : 1 y 70 : 30, de manera especialmente preferente está comprendida entre 95 : 5 y 80 : 20. Es especialmente preferente una relación Cu : Zn : Al aproximadamente con un valor de 65 : 25 : 10.

Se ha descrito la obtención de los catalizadores de este tipo, en una forma general, en la publicación DE-A-197 39 773. Puede hacerse referencia a esta publicación con relación a las etapas individuales de obtención.

Así mismo, pueden incorporarse en el catalizador otros elementos además de los tres elementos Cu, Zn y Al, tales como los metales de platino, los elementos de los grupos 4, 5, 11 y de los lantánidos del Sistema Periódico de los Elementos. Ejemplos preferentes son Pd, Pt, Rh, Ru, Os, Au, Zr, Ti, V, Nb, Ta así como los lantánidos. Éstos pueden aportarse a las soluciones, por ejemplo, en forma de sales o de óxidos, en las etapas precedentes (a) y/o (e) o pueden aplicarse en forma de sales o de óxidos sobre los óxidos mixtos.

Los catalizadores, que se preparan de conformidad con el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden ser empleados para el reformado con vapor del metanol o de los alcoholes superiores tales como los alcoholes con 2 hasta 12 átomos de carbono, para la oxidación parcial de los hidrocarburos, para la obtención de hidrógeno o como catalizadores para el desplazamiento del CO.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de dos ejemplos, que reflejan el efecto positivo del bajo contenido residual en carbonato sobre la contracción en volumen y sobre la dureza estructural de los catalizadores que contienen Cu. En este caso se eligen catalizadores de Cu que han sido preparados de diversas maneras para mostrar la validez general del efecto. De manera adicional, los ejemplos comparativos correspondientes deberían mostrar que también se aumenta claramente la contracción en volumen del catalizador con contenidos correspondientemente más elevados de carbonato. De manera paralela se reduce la dureza del catalizador en estado estructurado.

Ejemplo 1

Se prepara un catalizador de Cu de manera análoga a la de la publicación EP-A-0 296 734 (ejemplo 1). La composición en % atómico es: Cu = 65%, Zn = 25%, Al = 10%. El producto precipitado, de la segunda etapa de precipitación, se lava hasta ausencia de Na y se seca a 120°C. A continuación, se calcina a 300°C durante 1 hora en el horno giratorio una parte del producto, que ha sido secado, y se desmenuza en forma de granalla con un tamaño comprendido entre 0,5 y 0,7 mm (catalizador 1a).

Otra parte del producto precipitado se calcina a 400°C durante una hora en el horno giratorio y, a continuación, se desmenuza en forma de granalla con un tamaño comprendido entre 0,5 y 0,7 mm (catalizador 1b).

Otra parte del producto precipitado se calcina a 500°C durante una hora en el horno giratorio y, a continuación, se desmenuza en forma de granalla con un tamaño de 0,5 hasta 0,7 mm (catalizador 1c).

ES 2 310 569 T3

Los productos calcinados se someten, a continuación, a una compactación previa y se transforman en tabletas en una máquina entabletadora para dar tabletas pequeñas con un tamaño de 1,5 x 1,5 mm. El entabletado se lleva a cabo de tal manera, que la resistencia a la compresión lateral de las tabletas esté comprendida entre 30 y 40 N.

5 Se determinaron las superficies BET y los contenidos en carbonato (2 horas a 900°C) de las tabletas acabadas. Se obtuvieron superficies BET y contenidos en carbonato con los valores siguientes:

Denominación	Calcinación	Superficie BET [m ² /g]	Contenido en carbonato
Catalizador 1a	1 hora a 300°C	59,7	10 %
Catalizador 1b	1 hora a 400°C	93,0	3 %
Catalizador 1c	1 hora a 500°C	66,2	0,3 %

Ejemplo 2

25 Se prepara un catalizador de Cu de manera análoga a la de la publicación DE-A-35 20 832 (catalizador 1). La composición en % en peso es: CuO = 40%, ZnO = 40%, Al₂O₃ = 20%. El producto precipitado se lava hasta ausencia de Na y se seca a 120°C. A continuación, se calcina el producto en total a 300°C durante 1 hora en el horno giratorio y se desmenuza en forma de granalla con un tamaño de 0,5 hasta 0,7 mm (catalizador 2a).

30 Otra parte del producto precipitado se calcina a 375°C durante una hora en el horno giratorio y, a continuación, se desmenuza en forma de granalla con un tamaño de 0,5 hasta 0,7 mm (catalizador 2b).

Otra parte del producto precipitado se calcina a 430°C durante una hora en el horno giratorio y, a continuación, se desmenuza en forma de granalla con un tamaño de 0,5 hasta 0,7 mm (catalizador 2c).

35 A continuación, se someten los productos calcinados a una compactación previa y se transforman en tabletas en una máquina entabletadora para dar tabletas pequeñas con un tamaño de 1,5 x 1,5 mm. El entabletado se lleva a cabo de tal manera, que la resistencia a la compresión lateral de las tabletas esté comprendida entre 25 y 40 N/tableta.

40 Se determinaron las superficies BET y los contenidos en carbonato (2 horas a 900°C) de las tabletas acabadas. Se obtuvieron superficies BET y contenidos en carbonato con los valores siguientes:

Denominación	Calcinación	Superficie BET [m ² /g]	Contenido en carbonato
Catalizador 2a	300°C	103,1	10 %
Catalizador 2b	375°C	96,3	3 %
Catalizador 2c	430°C	83,4	0,3 %

55 Ensayo del catalizador para los catalizadores procedentes de los ejemplos 1 y 2

Los catalizadores se cargan en un reactor tubular (diámetro 10 mm; cantidad cargada = 10 ml) y son barridos, a 280°C y a 2 bares, con una mezcla formada por metanol y agua M/M = 1,5. Los catalizadores se activan como paso previo a la reacción con un 1% de H₂ en N₂ a 200°C durante varias horas; pasivándose, tras el ensayo, con aire diluido a la temperatura ambiente. Los catalizadores se hacen trabajar entre 20 y 40 horas bajo las condiciones de la reacción. Todos los catalizadores muestran una conversión en metanol comparable y, por lo tanto, también una generación comparable de hidrógeno. Los catalizadores estructurados se sometieron a mediciones con respecto a la contracción en volumen y a la resistencia a la compresión lateral. Para la determinación de la contracción en volumen se mide un determinado número de tabletas por medio de pie de rey con una aproximación de +/- 0,01 mm. La determinación de la resistencia a la compresión lateral se lleva a cabo por medio de un dispositivo comercial para el ensayo de la dureza. Los resultados se han reunido en la tabla siguiente:

ES 2 310 569 T3

TABLA

Resistencia a la compresión lateral y contracción en volumen tras el ensayo del catalizador

Catalizador	Contracción en volumen tras el ensayo [% en volumen]	Resistencia a la compresión lateral antes del montaje [N/Tabl.]	Resistencia a la compresión lateral tras el ensayo [N/Tabl.]
Catalizador 1a	16,0	45,3	6,7
Catalizador 1b	22,4	51,0	7,4
Catalizador 1c	3,7	37,0	14,9
Catalizador 2a	9,9	27,0	11,2
Catalizador 2b	8,0	43,8	32,3
Catalizador 2c	1,1	42,0	33,15
Catalizadores 1a, 1b, 2a, 2b = comparativos			

ES 2 310 569 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de catalizadores, que contienen cobre pasivado y óxido de cinc y óxido de aluminio, mediante

- 10 (1) (a) la precipitación de una solución de sales de cinc y de aluminio, estando comprendida la relación atómica Zn : Al entre 3 : 1 y 1 : 3, con una solución de carbonato alcalino a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 5 y 12 y a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C,
- (b) la separación y el lavado del precipitado para la eliminación de los iones alcalinos,
- (c) el secado del precipitado,
- 15 (d) la calcinación del precipitado a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 250 y 800°C, para dar un óxido mixto,
- (e) la dispersión del óxido mixto en una solución ácida de sales de cobre y de cinc, estando comprendida la relación atómica Cu : Zn, en la solución, entre 1 : 5 y 20 : 1,
- 20 (f) la precipitación de la dispersión con una solución de carbonato alcalino a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 6 y 9 y a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 20 y 100°C,
- 25 (g) la realización de las etapas (b) hasta (d),

pudiendo contener las soluciones en las etapas (a) y/o (e) sales u óxidos adicionales de uno o varios elementos de los metales del platino de los grupos 4, 5, 11 y de los lantánidos del Sistema Periódico de los Elementos o pueden aplicarse las sales o los óxidos sobre los óxidos mixtos,

- 30 (2) la calcinación del precursor sólido del catalizador, obtenido en la etapa (1), hasta que se alcance un contenido en aniones a partir del agente de precipitación, especialmente un contenido en carbonato, determinado como CO₃, comprendido entre un 0,1 y un 2,5% en peso,
- 35 (3) el moldeo y, en caso dado, la reducción y la pasivación del precursor calcinado del catalizador procedente de la etapa (2) en un orden arbitrario, para la formación del catalizador.

40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se reduce primero, en la etapa (3), el precursor calcinado del catalizador procedente de la etapa (2), a continuación se pasiva y, seguidamente se somete a un moldeo.

3. Catalizador, que puede ser obtenido según un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2.

45 4. Empleo de un catalizador según la reivindicación 3 para el reformado con vapor de metanol o de alcoholes superiores, para la oxidación parcial de hidrocarburos, para la obtención de hidrógeno o como catalizador para el desplazamiento del CO.

50 5. Procedimiento para el reformado con vapor de metanol mediante la reacción de metanol y agua sobre un catalizador según la reivindicación 3 a una presión comprendida entre 0,5 y 10 bares y a una temperatura comprendida entre 150 y 450°C.

55 6. Procedimiento para la conversión del CO con agua para la formación de CO₂ y de hidrógeno, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo sobre un catalizador de conformidad con la reivindicación 3.

60

65