

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 852**

51 Int. Cl.:

B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/30 (2014.01)
B01J 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2021** **PCT/EP2021/052146**
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021** **WO21152116**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2021** **E 21703636 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2025** **EP 4096823**

54 Título: **Catalizador de reformado**

30 Prioridad:

31.01.2020 DK PA202000126

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2025

73 Titular/es:

TOPSOE A/S (100.00%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

OVESEN, CHARLOTTE VINDING;
DAUGAARD, CHRISTIAN y
MORALES CANO, FERNANDO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 008 852 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

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un catalizador novedoso de reformado con vapor con mejor resiliencia, mejor actividad, menor lixiviación de potasio y menores problemas de coquización. También se refiere a un método para producir el catalizador novedoso y a los usos del catalizador novedoso en reactores de reformado, en una planta para producir gas hidrógeno, o en una planta para producir gas de síntesis.

Antecedentes de la invención

- 10 El reformado con vapor de agua de gas natural o nafta es una ruta importante para la producción de hidrógeno y gas de síntesis. El entorno del catalizador es bastante duro. El vapor de agua se hace reaccionar con el hidrocarburo a altas temperaturas (350-1100 °C) en presencia de un catalizador basado en metales para formar principalmente monóxido de carbono e hidrógeno. El metal más frecuentemente usado es níquel, pero también otros metales tales como Ru, Rh, Ir, Pt y Pd catalizan la reacción de reformado con vapor de agua. El metal está soportado comúnmente sobre un soporte de alúmina o un soporte de alúmina promovido.

- 15 Por consiguiente, los catalizadores de reformado con vapor de agua tienen una variedad de retos para la aplicación industrial en tales procesos. Por ejemplo, es importante que:

- La actividad del catalizador se mantenga durante un largo período de tiempo,
- La formación de carbono sobre el catalizador se minimice para conservar la actividad,
- El cuerpo del catalizador sea mecánicamente estable a altas temperaturas y tenga un alto volumen de poros.

- 20 Una alta actividad del catalizador durante toda la vida útil del catalizador es esencial para un rendimiento óptimo, ya que la mayor actividad convertirá los hidrocarburos superiores a una temperatura relativamente más baja donde el potencial para la formación de carbono es menor.

- 25 Un problema bien conocido de los catalizadores de reformado con vapor de agua es la formación de carbono a partir de hidrocarburos superiores en, por ejemplo, un catalizador basado en Ni (también denominada coquización). La formación de carbono es perjudicial para el catalizador ya que el carbono pirolítico se depositará en la pared del reactor y en el cuerpo del catalizador y disminuirá la transferencia de calor al lecho del catalizador. Otro problema es que la formación de carbono en forma de bigotes llena eventualmente los poros del catalizador y puede provocar la rotura de los cuerpos del catalizador además de una menor actividad. Se sabe que los metales alcalinos promueven la gasificación del carbono, evitando o reduciendo de este modo la formación de carbono pirolítico. También se sabe que los metales alcalinos evitan la formación de carbono en forma de bigotes sobre un catalizador de Ni a través de la adsorción del metal alcalino en la partícula de Ni, inhibiendo así la formación de carbono sobre el sitio activo del catalizador. Los metales alcalinos, sin embargo, también tienen un efecto negativo, ya que tienden a disminuir la actividad de reformado con vapor de agua y a migrar desde el catalizador en las condiciones de reacción de reformado con vapor de agua a medida que el metal alcalino reacciona con el agua formando un hidróxido alcalino volátil. Esto conduce a la pérdida de las propiedades útiles de los metales alcalinos y a la deposición de metales alcalinos en los procesos aguas abajo.

- 35 En el documento US2018345255 A se divulga un catalizador de reformado con vapor de agua, que comprende un soporte y un catalizador soportado sobre el mismo. El soporte contiene un óxido compuesto que contiene Ce y Zr. Sobre el soporte están soportados Ni y Ti. El catalizador de reformado con vapor de agua obtenido puede prevenir la reducción de la actividad catalítica por envenenamiento por azufre y puede mantener una alta conversión del hidrocarburo en hidrógeno, sin usar metales nobles caros.

- 40 El documento WO 14/048740 divulga un método para la preparación de un catalizador de níquel soportado para el reformado con vapor de agua de, por ejemplo, gas natural o nafta, en donde una mezcla acuosa que comprende una sal de metal alcalino más otras sales metálicas se calcina primero y luego se sinteriza para formar un material soporte creando así un reservorio de álcali en forma de fases de beta-alúmina alcalina dentro del soporte. El reservorio formado libera lentamente el potasio a la superficie donde las partículas de Ni activas están soportadas sobre el material soporte evitando así la formación de carbono. La captura del metal alcalino dentro del soporte restringe la migración del álcali y asegura una liberación lenta de potasio a la superficie del catalizador. El catalizador resultante tiene una excelente actividad y suficiente resistencia al carbono durante la vida útil del catalizador y al mismo tiempo restringe la migración de potasio al proceso aguas abajo. Se menciona que el material soporte acabado comprende 8% en peso o más de potasio-beta-alúmina, 30-90% en peso de espinela de magnesio y alúmina, 0-60% en peso de grosita y/o hibonita; y 0-5% en peso de alfa-alúmina. Sin embargo, el documento no da importancia, relevancia o significación alguna a la naturaleza de las fases de aluminato de calcio. De hecho, los ejemplos solo contienen cantidades menores de hibonita (al menos por debajo del 5% en peso del soporte) y una gran cantidad de grosita (al menos por encima del 10% en peso del soporte). En particular, todos los ejemplos contienen mucha más grosita que hibonita.

El documento WO 2005/092497 divulga un catalizador de reformado de níquel soportado sobre alúmina promovido por calcio estabilizado con titanio útil para reacciones de reformado en corrientes de alimentación que contienen cantidades significativas de CO y CO₂, bajas cantidades de vapor de agua y cantidades relativamente altas de compuestos de azufre. El catalizador puede estar impregnado con potasio para reducir la formación de carbono. El catalizador puede usarse en reacciones de reformado para producir gas de síntesis y tiene ventajas en la producción de gas de síntesis de baja relación de hidrógeno a monóxido de carbono para aplicaciones tales como reducción de mineral de hierro.

Existe una necesidad continua de catalizadores y soportes de catalizadores que tengan una vida útil más larga en un entorno de reformado con vapor de agua (fin de la actividad de funcionamiento) y que proporcionen una mayor actividad de reformado con vapor de agua, una excelente resistencia al carbono así como una buena resiliencia del cuerpo del catalizador.

Sumario de la invención

Los inventores de la presente solicitud de patente se han propuesto mejorar los catalizadores del documento WO 14/048740 que comprenden un reservorio de álcali en forma de fases alcalinas de beta-alúmina formadas en el soporte.

Estos catalizadores pertenecen al grupo de los metales de transición sobre un soporte cerámico promovido por álcali que comprende fases de beta-alúmina alcalina. Generalmente, las estructuras cristalinas y, por lo tanto, las características físicas y químicas de dichos catalizadores no son predecibles y pueden, por ejemplo, variar con las cantidades relativas de cada metal y con las materias primas utilizadas. Además, las estructuras cristalinas formadas pueden depender del proceso de producción de los catalizadores. En otras palabras, la energía libre de formación de Gibbs para diversas estructuras cristalinas varía bastante. Por lo tanto, anteriormente cuando se optimiza la composición de un catalizador solo se ha considerado realista optimizar una estructura única.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que, aunque las energías libres de Gibbs requeridas para formar fases de hibonita y potasio-beta-alúmina, respectivamente, son muy diferentes, que para ciertas relaciones molares de aluminio a calcio y en presencia de potasio y titanio, fue posible obtener un soporte del catalizador rico en fase de hibonita mientras se mantenía todavía un alto nivel de la fase de beta-alúmina alcalina.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un soporte de catalizador para su uso en el reformado con vapor de agua, soporte que comprende al menos 35% en peso de hibonita de fórmula CaAl₁₂O₁₉ y 10-35% en peso de potasio-beta-alúmina tras la calcinación.

Los inventores encontraron que los catalizadores basados en tales soportes de catalizadores exhibieron una estabilidad superior del potasio, una actividad prolongada de reformado con vapor de agua, una excelente resistencia al carbono y una resistencia mecánica superior en comparación con los catalizadores de la técnica anterior.

Además, los inventores encontraron sorprendentemente que los catalizadores basados en los soportes de catalizador según la invención tenían ventajas adicionales ya que mostraron propiedades de reducción significativamente mejoradas en una atmósfera reductora.

Preferiblemente, el soporte del catalizador comprende menos de un total de 30% en peso de las estructuras cristalinas de alúmina grosita (CaAl₄O₇) y/o alfa-alúmina (α-Al₂O₃) tras la sinterización, tal como se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de Cu Kα y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2). Los inventores han encontrado que tanto la alfa alúmina como la grosita facilitan la formación de carbono a través de reacciones de descomposición, craqueo y polimerización. Se observa típicamente en el reformado de nafta, pero también se puede observar en el reformado de gas natural pesado dependiendo de la composición de la alimentación. Se sabe que la α-Al₂O₃ (alfa alúmina) en el soporte del catalizador introduce acidez. Los inventores encontraron sorprendentemente que se formó mucha hibonita y potasio-beta-alúmina y muy poca grosita y alfa-alúmina para relaciones molares de Al:Ca por encima de 8 y por debajo de 20. También encontraron que la α-Al₂O₃ estaba ausente del soporte del catalizador para relaciones molares de Al:Ca por encima de 8 y por debajo de 14. Cuando la relación Al:Ca era superior a 14 pero inferior a 20, se formó un poco de α-Al₂O₃. Sin embargo, esto tuvo poco efecto sobre el catalizador.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador de reformado con vapor de agua que comprende 75-90% en peso del soporte del catalizador según la presente invención y 10-25% en peso de óxido de níquel basado en el catalizador calcinado.

Dicho catalizador, que es rico en fases de hibonita y potasio-beta-alúmina, proporciona un catalizador de reformado con vapor de agua que tiene un mejor EOR (final del funcionamiento), una mejor actividad de reformado con vapor de agua y una excelente resistencia al carbono, así como una buena resiliencia del cuerpo del catalizador. Además, tales catalizadores mostraron propiedades de reducción significativamente mejores en una atmósfera reductora. Todas estas ventajas contribuyen a mejorar la vida útil del catalizador de reformado con vapor de agua en la planta. Por lo tanto, se logra un catalizador superior que mejora el rendimiento de la planta.

El catalizador puede usarse, por ejemplo, en un reformador de vapor de agua primario o tubular. Ventajosamente, el titanio promovió la formación de la fase de hibonita con solo una disminución menor de la fase de potasio-beta-alúmina. El catalizador puede usarse en el reformado con vapor de agua de gas natural pesado y puede funcionar sustancialmente sin formación de carbono.

- 5 El procedimiento de fabricación de los soportes del catalizador según la invención es importante para obtener las cantidades deseadas de las fases de hibonita y de potasio-beta-alúmina.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir un soporte de catalizador adecuado para el reformado con vapor de agua, procedimiento que comprende:

i. Preparación de una pasta extruible de soporte del catalizador, que comprende:

- 10 - Aluminio en el intervalo de 85 a 94% en moles por metal total presente en la pasta,
 - Calcio en el intervalo de 4,7 a 12% en moles de Ca por metal total presente en la pasta,
 - Titanio en el intervalo de 0,1 a 2,7% en moles de Ti por metal total presente en la pasta, y
 - Potasio en el intervalo de 0,5 a 5% en moles de K por metal total contenido en la pasta, y
 - Un disolvente de la pasta; y

15 en donde la relación molar aluminio:calcio es de 8 a 20, tal como de 8 a 16 u 8 a 14;

ii. Conformación de la pasta en cuerpos de soporte del catalizador

- iii. Sinterizar los cuerpos del soporte del catalizador a una temperatura en el intervalo de 1100-1500 °C para formar un soporte del catalizador sinterizado que comprende al menos 35% en peso de hibonita de la fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y 10-35% en peso de potasio-beta-alúmina, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).
- 20

Una ventaja del procedimiento según la presente invención es que se proporcionan soportes de catalizador que presentan las cantidades deseadas de las fases de hibonita y potasio-beta-alúmina y, por tanto, proporcionan las ventajas que se mencionan a continuación. Los soportes de catalizador obtenibles mediante el procedimiento según la invención son útiles para proporcionar catalizadores de reformado con vapor de agua que tienen una mejor actividad de reformado con vapor de agua EOR (final del funcionamiento), mejor actividad de reformado con vapor de agua y una excelente resistencia al carbono, así como buena resiliencia del cuerpo del catalizador. Todo esto mejora la vida útil del catalizador de reformado con vapor de agua en la planta. Por lo tanto, se logra un catalizador superior que mejora el rendimiento de la planta.

25

30 En el procedimiento según la invención es importante que se mezclen tanto aluminio, calcio, titanio como potasio antes de la sinterización de los cuerpos de soporte del catalizador. Esto permite la formación de cantidades abundantes de fases de hibonita y potasio-beta-alúmina que proporcionan las ventajas de la invención

Figuras

35 Figura 1: Difractograma XRPD del ejemplo de soporte XII que contiene 72,9% en peso de hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), 10,6% en peso de grosita (CaAl_4O_7), 0% en peso de alfa-alúmina y 16,9% en peso de K- β -alúmina.

Figura 2: Tabla que presenta la cantidad de materias primas usadas para la preparación de cada uno de los ejemplos I-XXIX.

40 Figura 3: Tabla que presenta datos experimentales de los soportes de catalizador I-XIX de los ejemplos. La tabla presenta la composición química elemental de los soportes de catalizadores calcinados y sinterizados en % en moles y en % en peso según se mide por XRF, y la composición de fases en % en peso según se mide por XRPD. Los soportes que contienen Ti contienen hasta 1% en peso de CaTiO_3 . BET es el área específica BET y PV es el volumen de poros.

45 Figura 4: Tabla que presenta datos experimentales de los soportes usados para preparar los catalizadores XX-XXIX de los ejemplos. La tabla presenta la composición química elemental de los soportes calcinados y sinterizados en % en moles y en % en peso según se mide por XRF, y la composición de fases en % en peso según se mide por XRPD. Los soportes que contienen Ti contienen hasta 1% en peso de CaTiO_3 .

Figura 5: Tabla que presenta datos experimentales de los catalizadores calcinados XX-XXIX de los ejemplos. La tabla presenta la composición química elemental de los catalizadores calcinados, recién preparados, en % en moles y en % en peso como se mide por XRF y la composición de fases en % en peso como se mide por XRPD.

Figura 6: Tabla que presenta datos experimentales de los catalizadores XX-XXIX de los ejemplos. La tabla presenta la composición química elemental de los catalizadores pasivados reducidos en % en moles y en % en peso según se mide por XRF y la composición de fases en % en peso según se mide por XRPD.

Descripción detallada de la invención

5 Definiciones

En el presente contexto, el término "calcinación" se refiere a un tratamiento térmico de un cuerpo que contiene metales donde se eliminan compuestos volátiles, tales como disolventes o impurezas, y se forman óxidos metálicos simples a través de descomposición térmica de los compuestos metálicos. El intervalo general de temperaturas de calcinación es de 250-800 °C. En la presente invención, los cuerpos de soporte del catalizador se calcinan preferiblemente a una temperatura de calcinación del soporte de 300-600 °C para eliminar el disolvente y formar óxidos metálicos. En la presente invención, el precursor del catalizador se calcina preferiblemente a una temperatura de calcinación del catalizador de 350-550 °C para eliminar el disolvente y formar óxido de níquel. Para ciertos usos se prefiere que no tenga lugar transformación de fase. En tales casos, se prefiere realizar la calcinación a temperaturas por debajo de aproximadamente 600 °C.

En el presente contexto, "sinterización" se refiere a un tratamiento térmico de un cuerpo que contiene metales que facilita una transformación de fase o una transposición estructural de los átomos metálicos. El intervalo general de temperaturas de sinterización es de 900-1800 °C. En la presente invención, una pasta que comprende diversos metales se sinteriza a una temperatura de sinterización en el intervalo de 1100-1500 °C para generar un soporte del catalizador sinterizado que comprende fases de aluminato de calcio (en particular, hibonita) y potasio-beta-alúmina.

La expresión "soporte del catalizador sinterizado" se refiere al material obtenido después de sinterizar la pasta de soporte del catalizador. El soporte del catalizador sinterizado también puede denominarse simplemente "soporte del catalizador".

La expresión "soporte del catalizador calcinado" se refiere al material obtenido después de la calcinación a una temperatura de calcinación del soporte del catalizador.

En el presente contexto, los cuerpos de soporte del catalizador también pueden denominarse precursores del soporte del catalizador.

El "precursor del catalizador" pretende referirse al soporte del catalizador impregnado con una disolución del metal activo, pero antes de formar el óxido metálico (por descomposición o calcinación del catalizador). El precursor del catalizador es un intermedio estable en la producción de un catalizador de níquel soportado.

La expresión "catalizador descompuesto" se refiere al precursor del catalizador después de haber sido expuesto a descomposición a una temperatura de calcinación del catalizador. También puede denominarse catalizador calcinado o catalizador de reformado con vapor de agua calcinado.

La expresión "catalizador activado" pretende referirse al catalizador después de que el metal activo haya sido reducido (es decir, después de que el NiO se ha reducido a Ni). También puede denominarse "catalizador reducido". Se puede obtener, por ejemplo, exponiendo el catalizador descompuesto a una atmósfera reductora o exponiendo el catalizador pasivado a una atmósfera reductora.

La expresión "catalizador pasivado reducido" o "catalizador pasivado" pretende referirse al catalizador después de que se ha reducido y luego se ha separado (sin exponerse a envejecimiento) de la atmósfera reductora y luego expuesto a una atmósfera oxidante que da como resultado una oxidación superficial del metal activo a NiO.

La expresión "catalizador envejecido" se refiere al catalizador después de la exposición a un período de uso prolongado en el reformado con vapor de agua o en condiciones que se asemejen al uso prolongado en reformado con vapor de agua. Típicamente, las condiciones que se asemejan al uso extendido aceleran el proceso de envejecimiento del catalizador. Después del procedimiento de envejecimiento, el catalizador envejecido se expone a una atmósfera oxidante que da como resultado una oxidación superficial del metal activo a NiO.

El término "catalizador" pretende referirse a un material catalíticamente activo. El material catalíticamente activo comprende típicamente: a) un constituyente activo, en este caso un metal catalíticamente activo, que proporciona interacción química con los reactivos, y b) un soporte poroso que tiene la función primaria de presentar en su superficie el constituyente activo sobre un gran área y típicamente en muchos grupos o poros individuales. Además, puede estar presente otro componente c) en forma de un soporte estructural con la función principal de proporcionar al material catalíticamente activo una estructura definida con estabilidad mecánica/física. Además, en el material catalíticamente activo pueden estar presentes constituyentes adicionales d), tales como estabilizadores, que reducen la sinterización o desactivación similar de las estructuras cristalinas y/o partículas de componentes activos y e) otros constituyentes activos. El material catalíticamente activo también puede denominarse catalizador reducido o material catalíticamente activo reducido.

En el presente contexto, cuando un material, tal como un metal, se considera "catalíticamente activo", es capaz de aumentar la velocidad de reacción de la reacción que cataliza en al menos un orden de magnitud, preferiblemente dos órdenes de magnitud, e incluso más preferiblemente cinco órdenes de magnitud en comparación con la velocidad de reacción de la misma reacción en las mismas condiciones de reacción excepto en ausencia del material catalíticamente activo. Los catalizadores de reformado con vapor de agua según la presente invención catalizan reacciones de reformado con vapor de agua que incluyen reformado con vapor de agua de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$), reformado con vapor de agua de hidrocarburos superiores ($\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} = n\text{CO} + (n+0,5m)\text{H}_2$), y la reacción de desplazamiento de gas con agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$). En ausencia de un material que catalice las reacciones de reformado con vapor de agua, es apenas posible medir cualquier reactividad.

El soporte del catalizador

Según la invención, se proporciona un soporte de catalizador para su uso en el reformado con vapor de agua, que comprende al menos 35% en peso de hibonita de la fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y 10-35% en peso de potasio-beta-alúmina tras la sinterización, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2). Los inventores encontraron sorprendentemente que se formó mucha hibonita y potasio-beta-alúmina y muy poca grosita y alfa-alúmina para relaciones molares de Al:Ca por encima de 8 y por debajo de 20. En una realización, el soporte de catalizador comprende al menos 50% en peso de hibonita de fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y 15-35% en peso de K-beta-alúmina. En otra realización, el soporte del catalizador comprende al menos 60% en peso de hibonita de fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y 20-30% en peso de K-beta-alúmina. No hay límite superior para la cantidad de hibonita, excepto por un máximo práctico de la cantidad total de soporte que no excede el 100%. Por consiguiente, el máximo práctico para la hibonita es respectivamente 90, 85 y 80% en peso. Todo como se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).

Sorprendentemente, se encontró que promover con Ti dio como resultado una concentración ligeramente menor de la fase de beta-alúmina y una concentración de hibonita significativamente mayor. La mayor concentración de hibonita tuvo un efecto positivo sobre la actividad del catalizador a largo plazo y la resistencia al carbono, que mejoró incluso aunque la cantidad de fase de potasio-beta-alúmina fue menor. Los catalizadores promovidos por Ti también tuvieron una pérdida de potasio menor que demuestra que se había formado una fase de potasio-beta-alúmina más estable.

En el presente contexto, se entiende que la hibonita se refiere a una composición de la fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Los inventores han encontrado que la hibonita es un componente deseado en el catalizador ya que es termoestable y estabiliza las partículas de Ni inhibiendo la sinterización, lo que da como resultado una larga estabilidad y una alta actividad de fin de funcionamiento. Esto tiene de nuevo un efecto positivo sobre la resistencia al carbono ya que las partículas de Ni pequeñas tienen una resistencia más alta contra la formación de carbono que las partículas de Ni grandes. Los inventores encontraron que cuando se obtienen altas actividades de los catalizadores, la conversión del hidrocarburo puede tener lugar a una temperatura más baja, reduciendo de nuevo el riesgo de formación de carbono.

La fase de K- β -alúmina sirve como un reservorio de K aumentando adicionalmente la resistencia al carbono del catalizador. Se sabe que el potasio promueve la gasificación de carbono, aumentando así la resistencia a la formación de carbono. El potasio también se adsorbe sobre los sitios activos en las partículas de Ni induciendo de ese modo resistencia hacia la formación de carbono. Sin embargo, también se sabe que el potasio disminuye la actividad del catalizador y, por lo tanto, es deseable una baja concentración en la proximidad del níquel activo. El potasio migrará con el tiempo desde el catalizador a medida que reacciona con el agua en la corriente de gas creando hidróxido de potasio que es volátil. La K- β -alúmina proporciona un reservorio de K que libera lentamente potasio a la superficie, manteniendo de este modo una concentración suficiente de potasio sobre las partículas de Ni para proporcionar resistencia a la formación de carbono, pero suficientemente baja para retener una alta actividad de reformado con vapor de agua. La baja concentración de potasio da como resultado la máxima actividad posible.

En resumen, la fase de hibonita proporciona estabilidad a largo plazo del catalizador con respecto a la actividad y la fase de K- β -alúmina proporciona estabilidad a largo plazo con respecto a la resistencia al carbono.

En una realización según la invención, la cantidad total de hibonita y potasio-beta-alúmina en el soporte del catalizador es al menos 60% en peso, tal como al menos 70, 80, 90 ó 100% en peso tras la sinterización, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2). Un soporte de este tipo consiste principalmente en fases ventajosas y contiene solo cantidades menores de otras fases posiblemente desventajosas.

En una realización según la presente invención, el soporte de catalizador comprende menos que un total de 40% en peso de las estructuras cristalinas de alúmina grosita y/o alfa-alúmina tras la sinterización, tal como menos de 30, 25, 20, 15, 10, 5 ó 0% en peso, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).

Se sabe que la estructura cristalina alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es ácida y causa acidez cuando está presente en el soporte del catalizador. Los inventores han encontrado que también la grosita (CaAl_4O_7) tiene un efecto adverso sobre las propiedades del catalizador y que ambas fases facilitan la formación de carbono a través de reacciones de descomposición, craqueo y polimerización. Se observa típicamente en el reformado de nafta pero también se puede observar en el reformado de gas natural pesado dependiendo de la composición de alimentación. Como se ha mencionado, se sabe que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alfa alúmina) en el soporte del catalizador introduce acidez. Los inventores encontraron sorprendentemente que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estaba ausente del soporte del catalizador para relaciones molares de Al:Ca por encima de 8 y por debajo de 14. Cuando la relación Al:Ca era superior a 14 pero inferior a 20, se encontró un poco de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, estas cantidades menores tenían poco efecto sobre el catalizador. Según una realización de la presente invención, la relación molar de Al a Ca en el soporte del catalizador está en el intervalo de 8 a 20, tal como de 8 a 16 o de 8 a 14.

Por consiguiente, en una realización de la presente invención, el soporte del catalizador comprende de 40-90% en peso de hibonita, de 0-30% en peso de grosita o alfa-alúmina y de 10-30% en peso de potasio-beta-alúmina. En otra realización, el soporte del catalizador comprende de 50-70% en peso de hibonita, de 0-5% en peso de grosita o alfa-alúmina y de 20-30% en peso de potasio-beta-alúmina, todo como se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado por refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).

Se encontró que los soportes del catalizador según la invención, que eran ricos en hibonita y potasio-beta-alúmina, se podían obtener ventajosamente al menos cuando la relación molar de Ca:Al:Ti:K estaba en el intervalo de 1:(8-20):(0,01-0,5):(0,05-1,0), tal como 1:(10-16):(0,1-0,3):(0,3-0,6). Además de una relación molar de Al:Ca de 8 a 20, esto implicaría una relación molar de Ti:Ca de 0,01 a 0,5 y una relación molar de K:Ca de 0,05 a 1 y una relación molar de K:Ti de 0,1 a 100. El intervalo preferido para Al:Ca es de 8 a 16, más preferiblemente de 8 a 14. El intervalo preferido para Ti:Ca es de 0,05 a 0,3, más preferiblemente de 0,08 a 0,3. El intervalo preferido para K:Ca es de 0,1 a 0,8, más preferiblemente de 0,3 a 0,6. El intervalo preferido para K:Ti es de 0,5 a 20, más preferiblemente de 2 a 8. Todas las relaciones son relaciones molares.

Preferiblemente, el soporte del catalizador consiste, tras la calcinación y/o sinterización, esencialmente en óxidos de aluminio, calcio, titanio y potasio. En una realización, el soporte del catalizador comprende óxidos de aluminio, calcio, titanio y potasio, en donde el peso total de los óxidos de aluminio, calcio, titanio y potasio justifica un mínimo del 99% en peso, tal como el 100% en peso, del soporte del catalizador en base a la materia seca.

El soporte del catalizador según la presente invención es útil para producir un cuerpo de catalizador que requiere resistencia a la descomposición por calor, presión o ataque químico, y que debe retener la resistencia y la forma a altas temperaturas. En particular, el soporte del catalizador es útil para producir un catalizador para el reformado con vapor de agua.

El catalizador

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador de reformado con vapor de agua que comprende 75-90% en peso del soporte del catalizador como se especificó anteriormente, y 10-25% en peso de óxido de níquel sobre la base del catalizador calcinado. En una realización de la presente invención, el catalizador de reformado con vapor de agua comprende 80-85% en peso del soporte del catalizador como se especificó anteriormente, y 15-20% en peso de óxido de níquel en base al catalizador calcinado.

Los ensayos con catalizador demostraron sorprendentemente que el catalizador de reformado con vapor de agua rico en hibonita según la invención tenía una menor pérdida de potasio, una menor pérdida de actividad que conducía a una mayor actividad EOR y una mayor resistencia al carbono demostrada por la menor relación O/C crítica (véanse los ejemplos). Sorprendentemente, se encontró que promover con Ti dio como resultado una concentración ligeramente menor de la fase de beta-alúmina y una concentración de hibonita significativamente mayor. La mayor concentración de hibonita tuvo un efecto positivo sobre la actividad del catalizador a largo plazo y la resistencia al carbono que mejoró incluso aunque la cantidad de fase de potasio-beta-alúmina fue menor. Los catalizadores promovidos con Ti también tuvieron una pérdida de potasio menor que demuestra que se había formado una fase de potasio-beta-alúmina más estable.

Según una realización de la presente invención, se proporciona un catalizador de reformado con vapor de agua que comprende óxidos de aluminio, calcio, titanio, potasio y níquel, en donde el peso total de los óxidos de aluminio, calcio, titanio, potasio y níquel justifica como mínimo el 99% en peso del catalizador calcinado en base a la materia seca.

Los inventores también encontraron que los catalizadores según la presente invención tenían mejores propiedades de reducción que son importantes para activar el catalizador antes de su uso. La activación del catalizador de reformado con vapor de agua se realiza típicamente en el sitio (es decir, en el reactor de reformado con vapor de agua). Típicamente, el catalizador calcinado se coloca en el reactor de reformado con vapor de agua, y el NiO se reduce mediante hidrógeno a Ni, produciendo así el catalizador de reformado con vapor de agua catalíticamente activo (o el material catalíticamente activo). La activación se realiza convenientemente en un gas de proceso, que tiene típicamente una relación de vapor de agua a carbono de 6-10. El hidrógeno se genera por lo tanto mediante reformado

con vapor de agua del hidrocarburo que comienza en el fondo del reactor donde la temperatura es más alta (650 - 850 °C). Mediante la retrodifusión del hidrógeno, el catalizador anterior se reduce y, finalmente, el catalizador en la parte superior del reactor, donde la temperatura es menor (450-500 °C), se reduce. Las propiedades de reducción del catalizador son importantes para la reducción rápida y fácil del catalizador. En particular, la reducción completa del catalizador en la parte superior del reactor, donde la temperatura es menor, puede ser más desafiante. La composición del soporte puede afectar a las propiedades de reducción, por lo que se sabe que tanto el CaO como el MgO retrasan la reducción del NiO. Además, el potasio puede tener el mismo efecto.

El procedimiento para la obtención del soporte del catalizador

En el procedimiento según un aspecto de la invención para producir el soporte del catalizador según el primer aspecto de la invención, el aluminio puede proceder de cualquier fuente de aluminio. De manera similar, el calcio puede proceder de cualquier fuente de calcio, el titanio procede de cualquier fuente de titanio y el potasio procede de cualquier fuente de potasio. Las fuentes de los metales pueden ser, por ejemplo, sales metálicas, minerales metálicos, óxidos metálicos o hidróxidos metálicos.

La pasta del soporte puede producirse de cualquier manera adecuada proporcionando aluminio, calcio, titanio y potasio en formas que les permitan experimentar cambios de fase en el proceso de sinterización para formar las fases de hibonita y potasio-beta-alúmina. Según una realización de la presente invención, la pasta del soporte se proporciona mezclando fuentes de materiales particulados de aluminio, calcio, titanio y potasio con el disolvente de la pasta para obtener una pasta extruible del soporte del catalizador. En una realización, las fuentes de materiales particulados de aluminio, calcio, titanio y potasio tienen tamaños de diámetro de grano de menos de 5 mm, preferiblemente menos de 1 mm.

La fuente de calcio puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en CaO, CaCO₃, Ca(HCO₂)₂, Ca(OH)₂, Ca(NO₃)₂, CaO, Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃ y 12CaO·7Al₂O₃, o mezclas de los mismos

La fuente de aluminio puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en AlOOH, Al(OH)₃, Al₂O₃, Al(NO₃)₃, CaO·Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃ y 12CaO·7Al₂O₃, o mezclas de los mismos.

La fuente de titanio puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en óxido de titanio, hidróxido de titanio, nitrato de titanio, cloruro de titanio, titanio metálico y cualquier forma orgánica de titanio, preferiblemente óxido de titanio e hidróxido de titanio, tal como TiO₂, Ti(OH)₄, Ni(NO₃)₄, Ti(NO₃)₄, TiCl₄ y Ti; o mezclas de los mismos.

La fuente de potasio puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en una sal de metal de potasio, tal como nitrato, hidróxido o carbonato de potasio; o combinaciones de los mismos.

Según una realización de la invención, el disolvente de la pasta se selecciona del grupo que consiste en agua, y agua que comprende un ácido mineral. Preferiblemente, el disolvente comprende el ácido mineral HNO₃.

Según una realización de la presente invención, la conformación en cuerpos de soporte del catalizador en la etapa ii. comprende extruir la pasta para producir un producto extruido. Entre la etapa ii. de conformación y la etapa iii. de sinterización, los cuerpos de soporte del catalizador pueden calcinarse a una temperatura de calcinación del soporte en el intervalo de 300-600 °C para producir un soporte del catalizador calcinado. Preferiblemente, la temperatura de calcinación del soporte se selecciona dentro del intervalo de 400-550 °C, tal como en el intervalo de 450-500 °C. El soporte calcinado del catalizador puede molerse, mezclarse con un lubricante y luego conformarse en comprimidos antes de someterse a la etapa iii. de sinterización. El lubricante puede seleccionarse del grupo que consiste en estearato de magnesio, estearato de aluminio y estearato de calcio o combinaciones de los mismos.

El soporte del catalizador puede comprender pequeñas cantidades de óxido de titanio. Preferiblemente, el soporte del catalizador comprende menos de 5% en peso de otros óxidos metálicos distintos de los mencionados anteriormente antes de la adición del metal activo, tal como níquel.

El procedimiento para producir el catalizador de reformado con vapor de agua

Según un aspecto de la presente invención, el catalizador de reformado con vapor de agua calcinado se prepara mediante:

- a. Proporcionar un soporte del catalizador sinterizado según la invención como se ha descrito anteriormente;
- b. Aplicar una solución acuosa de una sal de níquel al soporte del catalizador sinterizado para proporcionar un precursor del catalizador; y
- c. Calcinar el precursor del catalizador a una temperatura de calcinación del catalizador en el intervalo de 350 a 550 °C, tal como de 400 a 500 °C, para descomponer la sal de níquel en óxido de níquel para obtener el catalizador calcinado así listo para su uso.

En la etapa b) la solución acuosa de la sal de níquel se podría aplicar al soporte por impregnación, tal como por humedad incipiente.

Las etapas b) y c) podrían repetirse una o más veces con el fin de aumentar la cantidad de níquel en el catalizador.

Según una realización de la presente invención, la sal de níquel se selecciona del grupo que consiste en nitrato de níquel, acetato de níquel, citrato de níquel, lactato de níquel y carbonato de níquel; o combinaciones de los mismos.

El catalizador según la presente invención es útil en un procedimiento de reformado con vapor de agua. Típicamente, el catalizador calcinado se coloca en un reactor de reformado con vapor de agua, donde se activa en una atmósfera reductora que facilita la reducción de óxido de níquel a níquel metálico para producir el catalizador activo que cataliza las reacciones de reformado con vapor de agua. Generalmente, el proceso de reformado con vapor de agua se realiza como un proceso continuo que hace pasar una alimentación de hidrocarburos sobre dicho catalizador de reformado con vapor de agua en presencia de vapor de agua para producir gas de síntesis. Una vez que la actividad ha disminuido hasta un nivel en donde los rendimientos ya no son aceptables o en donde el nivel de carbonización ya no es aceptable, la carga de catalizador del reactor de reformado con vapor de agua tiene que regenerarse o reemplazarse por catalizador nuevo. Esto requiere un período de inactividad del proceso, que consume tiempo y, por lo tanto, implica una pérdida significativa de beneficio. Por lo tanto, un catalizador con un mayor tiempo de vida es muy ventajoso. La nueva carga de catalizador tiene que reducirse después de la sustitución, y también este proceso consume tiempo. Las mejores propiedades de reducción darán como resultado un período de tiempo más corto para reducir el catalizador y un período más corto antes de que se logre un rendimiento aceptable, dando así como resultado una mayor rentabilidad.

El proceso de reformado con vapor de agua puede integrarse, por ejemplo, en una planta para producir hidrógeno o en una planta para producir gas de síntesis.

Ejemplos

Ejemplos I-XIX: Materiales de soporte para catalizadores de reformado con vapor de agua

Todos los soportes ensayados se prepararon según el siguiente procedimiento:

Alimentación A: KNO_3 (para cantidades, véase la Fig. 2)

Alimentación B: Mezcla seca de TiO_2 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y CaCO_3 (para cantidades, véase la Fig. 2).

Alimentación A (KNO_3): Se añadió a un mezclador z que contenía 100 g de agua y 5,2 g de HNO_3 (65% en peso) termostatzado a 70 °C. Cuando se disolvió la alimentación A, se añadió la alimentación B (mezcla seca de TiO_2 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y CaCO_3) y la mezcla se mezcló hasta homogeneidad. La pasta se alimentó después a una extrusora y se extruyó para dar extruidos. Los extruidos se secaron a 110 °C durante la noche y se calcinaron a 450-500 °C alrededor de media hora. Los extruidos calcinados se molieron y mezclaron con estearato de magnesio y se comprimieron. Los comprimidos se sinterizaron a 1200-1400 °C aproximadamente 4 horas.

Las muestras de soportes I-XIX se prepararon según este método con las cantidades de TiO_2 , KNO_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y CaCO_3 dadas en la Fig. 2.

Los Ejemplos III y IX son soportes según la técnica anterior y no incluyen ni potasio ni titanio añadidos antes de la calcinación y sinterización.

Los Ejemplos IV, V, X y XI son soportes según la técnica anterior e incluyen potasio añadido antes de la calcinación y sinterización (tal como se divulga en el documento WO 14/048740).

El Ejemplo VI es un soporte según la técnica anterior e incluye titanio añadido antes de la calcinación y sinterización (tal como se describe en el documento WO 05/092497).

Los Ejemplos I, II, VII, VIII, XII, XIII, XIV y XV son soportes preferidos según la invención e incluyen tanto potasio como titanio añadidos antes de la calcinación y sinterización y la relación molar de Al:Ca está en el intervalo de 7 a 14.

Los Ejemplos XVI, XVII, XVIII y XIX son soportes según la invención e incluyen tanto potasio como titanio añadidos antes de la calcinación y sinterización, sin embargo, la relación molar de Al:Ca está por encima de 14 ó 16, pero por debajo de 20. Los soportes incluyen cantidades menores de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El análisis cuantitativo de las fases cristalinas presentes en cada material de soporte I a XIX se midió ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo (XRPD) usando radiación de Cu K α y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro). El análisis cuantitativo de fases se realizó mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2). El análisis cuantitativo dio como resultado información de las cantidades relativas de fases presentes, el tamaño de partícula promedio y el parámetro de red. El análisis incluyó todas las fases de K- β -alúmina conocidas tales como $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{17,5}$, $\text{K}_{1,62}\text{Mg}_{0,62}\text{Al}_{10,38}\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ y la suma total de estas fases se presenta a continuación como K- β -alúmina.

Un ejemplo de difractograma se representa en la Figura 1 para el ejemplo de soporte XII. El análisis cuantitativo del ejemplo de soporte XII dio como resultado una composición de fases de 72,9% en peso de hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), 10,2%

en peso de grosita (CaAl_4O_7) y 16,9% en peso de K- β -alúmina. La composición química elemental de cada material de soporte se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF). La muestra preparada se irradió con rayos X de alta energía desde una fuente de rayos X, produciendo de este modo características secundarias de rayos X fluorescentes de la composición de la muestra. Los rayos X fluorescentes se difractaron en un cristal de análisis y se contaron mediante un detector en los ángulos de difracción específicos del elemento. Para la cuantificación de las concentraciones de elementos se usaron las intensidades de los rayos X secundarios que alcanzan el detector.

El área específica BET se determinó mediante análisis BET de un solo punto. La muestra se colocó en un tubo en U y se secó a 300 °C en un flujo de helio durante 8 horas. A continuación, el tubo en U con la muestra se enfrió en un baño de nitrógeno líquido y el nitrógeno se adsorbió sobre la muestra exponiendo la muestra a un flujo con nitrógeno al 30% en helio. Cuando la adsorción hubo llegado al final, se retiró el baño y se registró e integró un pico de desorción. El área específica BET se determinó a partir de la cantidad de nitrógeno desorbido de la muestra.

El volumen de poros se determinó mediante porosimetría de Hg. La muestra se secó a 250 °C durante 2 horas. El volumen de poros de la muestra se determinó llenando los poros con mercurio. La presión se aumentó desde la temperatura ambiente hasta 4140 bares y se redujo de nuevo mientras se recogieron datos de presión y volumen. Los datos recogidos durante la presurización se usaron para el cálculo de la distribución de tamaños de poro (PV).

Por consiguiente, las composiciones químicas elementales de cada soporte se dan en la Figura 3 tanto en porcentaje en peso como en porcentaje en moles. La Figura 3 también muestra las cantidades de hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), grosita (CaAl_4O_7) y K- β -alúmina en cada soporte. Todos los soportes promovidos con Ti también contenían hasta 1% en peso de CaTiO_3 .

Los resultados mostraron que la adición de potasio al soporte sin añadir titanio redujo significativamente la concentración de hibonita. Sin ligarse a ninguna teoría, esto es una indicación de que la reacción entre potasio y alúmina está favorecida frente a la reacción entre grosita y alúmina y, por lo tanto, la concentración de hibonita disminuye y la concentración de grosita aumenta (véanse, por ejemplo, los ejemplos de soporte IV y V frente a III y X y XI frente a IX).

Los resultados también mostraron que la adición de titanio al soporte sin añadir potasio aumentó la concentración de hibonita y disminuyó la concentración de grosita y α -alúmina, promoviendo así la reacción entre grosita y α -alúmina (véase el ejemplo de soporte VI frente a III).

Cuando se añade tanto Ti como K al soporte antes de la calcinación y la sinterización, los inventores encontraron que es posible obtener tanto una alta concentración de K- β -alúmina cercana a la concentración de K- β -alúmina para la muestra exenta de Ti como una alta concentración de hibonita. Los inventores encontraron sorprendentemente que tales soportes proporcionaron tanto las ventajas relacionadas con tener K- β -alúmina como con tener hibonita en el soporte como se muestra en los siguientes ejemplos. Los inventores encontraron además que cuando la relación molar de Al a Ca estaba en el intervalo de 8 a 20, se obtuvo la concentración máxima obtenible de hibonita. Los inventores encontraron que cuando Al/Ca estaba por encima de 15 se observó α - Al_2O_3 libre, lo que añade acidez indeseable al soporte. Sin embargo, los resultados del ensayo muestran que la presencia de cantidades menores de α - Al_2O_3 no afectó significativamente al rendimiento de los soportes y de los catalizadores. Los resultados muestran también que los soportes promovidos con Ti tienen un volumen de poros más alto que los soportes no promovidos.

Ejemplos XX-XXIX: Catalizadores usados en el reformado con vapor de agua

Los soportes se prepararon según el método descrito anteriormente para los ejemplos I a XIX. Véase la Fig. 2 para los materiales usados para preparar cada uno de los soportes de los ejemplos XX-XXIX.

La composición química elemental de los soportes de los ejemplos XX-XXIX se determinó como se describió anteriormente, y los resultados se encuentran en la Figura 4. La composición de fases se determinó mediante XRPD como se describió anteriormente y estos resultados también se encuentran en la Figura 4.

Posteriormente, los soportes se impregnaron por humedad incipiente con una solución de nitrato de níquel y se calcinaron a 450 °C. Se repitieron la impregnación y la calcinación. La concentración de la solución de nitrato de níquel se ajustó para obtener un catalizador calcinado que comprendía aproximadamente 14% en peso de níquel basado en el catalizador calcinado.

La composición química elemental de los catalizadores calcinados recién preparados de los ejemplos XX-XXIX se determinó como se describió anteriormente, y los resultados se encuentran en la Figura 5.

Las propiedades de cada uno de los catalizadores XX-XXIX se ensayaron según el procedimiento de ensayo descrito a continuación. Cada catalizador se ensayó en una muestra antes de exponer el catalizador a un procedimiento de envejecimiento (catalizador recién preparado) y en otra muestra del mismo catalizador después de exponerlo a un procedimiento de envejecimiento (catalizador envejecido) como se describe a continuación.

Procedimiento de ensayo de los catalizadores XX-XXIX: Al menos dos muestras de cada catalizador XX-XXIX se colocaron en un reactor tubular y se redujeron en hidrógeno a 525 °C para producir catalizadores activados, de los

cuales uno se sometió a un procedimiento de envejecimiento que representaba condiciones aceleradas de reformado con vapor de agua que representaban el tiempo de vida de un catalizador de reformado con vapor de agua en funcionamiento. La composición química elemental y la composición de fases de cada muestra (una antes del envejecimiento y otra después del envejecimiento) de los catalizadores XX-XXIX se determinaron mediante XRF como se describió anteriormente. La pérdida relativa de potasio después del envejecimiento también se determinó mediante el mismo método.

El procedimiento de envejecimiento que representa las condiciones aceleradas de reformado con vapor de agua se realizó como sigue: La muestra se envejeció en una corriente de $H_2O/CO_2/H_2$ a temperaturas que varían de 450 a 800 °C durante 31 horas para producir un catalizador envejecido. Después de esto, se midió la cantidad de potasio que quedó en el catalizador mediante análisis químico usando XRF como se describió anteriormente. La pérdida de potasio se define como la cantidad de potasio en el catalizador pasivado reducido menos la cantidad de potasio restante en el catalizador envejecido con respecto a la cantidad de potasio en el catalizador pasivado reducido.

La composición química elemental y la composición de fases de los catalizadores pasivados reducidos se determinaron como se describió previamente y los resultados se encuentran en la Figura 6.

La actividad intrínseca (estudios cinéticos) de reformado con vapor de agua de catalizadores recién preparados (reducidos, pasivados) y envejecidos se realizó como sigue: La actividad intrínseca de reformado con vapor de agua se midió a 500 °C en un reactor tubular equipado con cilindros con gases de alta pureza usando una mezcla de $CH_4/H_2O/H_2$ con $O/C = 4$. La pérdida de actividad se define como la actividad intrínseca del catalizador pasivado reducido menos la actividad intrínseca del catalizador envejecido con respecto a la actividad intrínseca del catalizador pasivado reducido.

Determinación de la pérdida de potasio relativa y la relación O/C crítica para la formación de carbono: La resistencia al carbono del catalizador envejecido a 800 °C se midió por análisis termogravimétrico a 500 °C usando butano normal y agua. A un flujo de agua constante, el flujo de butano se aumentó y la relación O/C a la que comenzó la formación de carbono caracterizó la relación O/C crítica del catalizador.

Los resultados de la actividad intrínseca de los catalizadores pasivados y reducidos y de los catalizadores envejecidos y la pérdida de potasio del catalizador envejecido se encuentran en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Resultado de los ensayos catalíticos de catalizadores pasivados reducidos XX-XXIX

Ejemplo	Composición química			Composición de fases por XRPD					Actividad
	Al/Ca	Ti	K	$\alpha-Al_2O_3$	Grosita	Hibonita	K-beta-alúmina	Ni+NiO	
	mol/mol	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	mol/g/h
XX	7,7	0,0	1,6	5,9	35,3	14,1	32,3	12,4	0,48
XXI	11,5	0,0	1,8	19,6	16,5	13,6	31,7	17,8	0,36
XXII	8,0	0,6	1,6	0	23,4	38,4	24,4	13,8	0,20
XXIII	11,5	0,6	1,3	0	1,7	65,8	19,2	13,3	0,17
XXIV	10,8	0,6	1,7	0	5,5	54	25,3	14,3	0,25
XXV	11,8	0,5	1,7	0	4,2	58,5	23,1	14,3	0,22
XXVI	14,1	0,5	1,3	0	1,7	62,6	20,1	15,7	0,41
XXVII	16,1	0,5	1,6	1,7	0	58,3	22,8	17,1	0,42
XXVIII	17,5	0,5	1,2	11,9	0	55,1	16,6	16,4	0,46
XXIX	17,6	0,6	1,6	6,8	0	56	22,2	14,9	0,54

Tabla 2. Resultado de los ensayos catalíticos de catalizadores envejecidos XX-XXIX. Las pérdidas negativas de potasio se deben a la incertidumbre de la medición e ilustran una pérdida que es cercana a cero.

Envejecido									
Ejemplo	Al/Ca	Composición de fases por XRPD					O/C	Pérdida de K	Pérdida de actividad
		α - Al ₂ O ₃	Grosita	hibonita	K-beta- alúmina	Ni+NiO			
	mol/mol	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso		%	%
XX	7,7	7,1	37,7	12	27,7	15,5	1,9	16,9	95
XXI	11,5	19,9	26,5	14,2	25,7	13,7	1,7	14,8	82,2
XXII	8,0	0	28	36,8	20,9	14,3	1,1	-3	56,6
XXIII	11,5	0	7,3	62,3	15,3	15,1	1,2	0,8	66,4
XXIV	10,8	0	12,5	50,8	19,2	15,9	1,1	-7	71,2
XXV	11,8	0	8,7	56,9	19,6	14,9	1,5	2,4	61,7
XXVI	14,1	1,3	0,8	69,8	12,2	15,9	1,7	-3,1	54,9
XXVII	16,1	2	0,1	62,5	17,4	18	1,8	-3,1	53,3
XXVIII	17,5	13,7	0,1	58,7	11,6	15,7	2,2	-2,2	53,4
XXIX	17,6	8,8	0	58,6	17,6	14,8	1,8	-3,1	57,1

Los ensayos catalíticos demostraron que el catalizador rico en hibonita tiene una menor pérdida de potasio, una menor pérdida de actividad que conducirá a una mayor actividad EOR y una mayor resistencia al carbono demostrada por la menor relación O/C crítica (Tabla 14). La promoción con Ti da como resultado una concentración ligeramente menor de la fase de beta-alúmina y una concentración de hibonita significativamente mayor. La mayor concentración de hibonita tiene un efecto positivo sobre la actividad catalítica a largo plazo y la resistencia al carbono que se mejora incluso aunque la cantidad de fase de potasio-beta-alúmina sea menor. Los catalizadores promovidos también tienen una pérdida de potasio más baja, lo que demuestra que se ha formado una fase de potasio-beta-alúmina más estable.

Cuando la actividad intrínseca aumenta, la actividad observada también aumentará. Existe una relación de factor de eficiencia entre el intrínseco y el observado.

Propiedades de reducción de los catalizadores según la invención (XXIII, XXVI y XXVII) y algunos catalizadores de la técnica anterior (XXI y XXX)

Las propiedades de reducción de los catalizadores se estudiaron en estudios de reducción a temperatura programada (TPR) en los cuales las muestras de catalizador se sometieron a un gas con 1% de hidrógeno y 3% de agua en helio. Las muestras de catalizadores se calentaron de temperatura ambiente a 1000 °C y el hidrógeno y el agua en la corriente efluente en función de la temperatura se midieron mediante espectrometría de masas. El consumo de hidrógeno refleja la capacidad de la muestra de catalizador para reducirse, es decir, activarse. Cuanto menor es la temperatura a la que se consume la mayor parte del hidrógeno, mejores son las propiedades de reducción de la muestra de catalizador. En el presente estudio, se observaron dos picos de consumo de hidrógeno; un pico de baja temperatura denominado pico α con máximo de pico en el intervalo de 450 - 520 °C y un pico de alta temperatura denominado pico β con un máximo de pico en el intervalo de 740 - 760 °C. Cuanto más pequeño sea el pico β , mejores propiedades de reducción del catalizador ya que la reducción se puede realizar a una temperatura más baja y más fácilmente. Cuando la cantidad de hidrógeno consumido representada por el pico β en comparación con la cantidad total de hidrógeno consumido está por debajo del 25%, entonces se reduce suficiente NiO del catalizador para garantizar una alta actividad del catalizador en la parte superior del reactor.

En la Tabla 3 se dan los resultados para los catalizadores estudiados. Un catalizador con alto contenido de hibonita y K- β -alúmina además de bajo contenido de grosita da como resultado un catalizador con pequeñas cantidades del pico β que demuestra el efecto beneficioso de la fase de hibonita para las propiedades de reducción. Para un catalizador con composición como se describe en el documento EP 2900368 que contiene espinela de magnesio y alúmina, el pico β domina las propiedades de reducción demostrando que se requieren temperaturas de reducción más altas para este catalizador en comparación con los catalizadores de la presente invención.

Reducción a temperatura programada TPR

5 La TPR se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo con un diámetro interno de 3,8 mm. El catalizador se trituró hasta una fracción de tamiz de 150-300 μm y se cargó en el reactor. Se hizo pasar un flujo con hidrógeno al 1% en helio a través de una botella con agua a 25 °C obteniendo aproximadamente 3% en peso de agua en la alimentación. El lecho de catalizador se calentó de temperatura ambiente a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. La composición del gas de salida se analizó mediante un espectrómetro de masas (InProcess Instruments GAM 400).

Tabla 3. Resultados de estudios de TPR de catalizadores seleccionados. El Ejemplo XXX es un catalizador según el documento EP 2900368. El % de pico β es la cantidad de hidrógeno consumido en la cantidad total de hidrógeno consumido relativa al pico β .

TPR								
Ejemplo	Al/Ca	Composición de fases por XRPD						Pico β por debajo del 25%
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gros	Hib	Espinela	K-beta-alúmina	Ni+NiO	
	mol/mol	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	%
XXI	11,5	19,6	16,5	13,6	0	31,7	17,8	No
XXIII	11,5	0	7,3	62,3	0	15,3	15,1	Sí
XXVI	14,1	0	1,7	62,6	0	20,1	15,7	Sí
XXVIII	17,5	11,9	0	55,1	0	16,6	16,4	Sí
XXX	21,3	0	13	0	66,6	8,3	12,1	No

REIVINDICACIONES

1. Un soporte de catalizador para su uso en el reformado con vapor de agua, soporte que comprende al menos 35% en peso de hibonita de fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y 10-35% en peso de potasio-beta-alúmina tras la sinterización, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).
2. El soporte de catalizador según la reivindicación 1, en donde la cantidad total de hibonita de fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y de potasio-beta-alúmina es al menos 60% en peso, tal como al menos 70, 80, 90 ó 95% en peso tras la sinterización, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).
3. El soporte de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende además menos de un total de 40% en peso de las estructuras cristalinas de alúmina grosita y/o alfa-alúmina tras la sinterización, tal como menos de 30, 25, 20, 15, 10 ó 5% en peso, medido ex situ por la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado por refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).
4. El soporte de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de Al a Ca está en el intervalo de 8 a 20, tal como de 8 a 16 o de 8 a 14.
5. El soporte de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de Ca:Al:Ti:K está en el intervalo de 1:(8-20):(0,01-0,5):(0,05-1,0).
6. El soporte de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 40-90% en peso de hibonita de la fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, de 0-30% en peso de grosita o alfa-alúmina y de 10-30% en peso de potasio-beta-alúmina, medida ex situ por la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado por refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).
7. El soporte de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende óxidos de aluminio, calcio, titanio y potasio, en donde el peso total de los óxidos de aluminio, calcio, titanio y potasio justifica como mínimo el 99% en peso del soporte de catalizador en base a la materia seca.
8. Un catalizador de reformado con vapor de agua que comprende 75-90% en peso del soporte de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y 10-25% en peso de óxido de níquel en base al catalizador calcinado.
9. Un catalizador de reformado con vapor de agua según la reivindicación 8 que comprende óxidos de aluminio, calcio, titanio, potasio y níquel, en donde el peso total de los óxidos de aluminio, calcio, titanio, potasio y níquel justifica como mínimo el 99% en peso del catalizador calcinado en base a la materia seca.
10. Un procedimiento para producir un soporte de catalizador apropiado para el reformado con vapor de agua, procedimiento que comprende:
 - i. Proporcionar una pasta extruible de soporte de catalizador, que comprende:
 1. Aluminio en el intervalo de 85 a 95% en moles por cantidad total de metales presentes en la pasta,
 2. Calcio en el intervalo de 4 a 12% en moles de Ca por metal total presente en la pasta,
 3. Titanio en el intervalo de 0,1 a 2,7% en moles de Ti por metal total presente en la pasta, y
 4. Potasio en el intervalo de 0,5 a 5% en moles de K por metal total presente en la pasta, y
 5. Un disolvente de la pasta; y
 en donde la relación molar de aluminio:calcio es de 8 a 20, tal como de 8 a 16 u 8 a 14;
 - ii. Conformación de la pasta en cuerpos de soporte de catalizador.
 - iii. Sinterizar los cuerpos de soporte de catalizador a una temperatura en el intervalo de 1100-1500 °C para formar un soporte de catalizador sinterizado que comprende al menos 35% en peso de hibonita de la fórmula $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y 10-35% en peso de potasio-beta-alúmina, según se mide ex situ mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y geometría de Bragg-Brentano (PANalytical Xpert Pro) con análisis de fases cuantitativo realizado mediante refinamiento de Rietveld usando el software TOPAS (versión 4.2).

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde la pasta del soporte se proporciona mezclando fuentes de materiales particulados de aluminio, calcio, titanio y potasio con el disolvente de la pasta; para obtener una pasta extruible del soporte de catalizador.
- 5 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en donde el disolvente de la pasta se selecciona del grupo que consiste en agua, y agua que comprende un ácido mineral.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el ácido mineral es HNO_3 .
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la conformación en cuerpos de soporte de catalizador en la etapa ii. comprende extruir la pasta para producir un extruido.
- 10 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde entre la etapa ii. de conformación y la etapa iii. de sinterización, los cuerpos de soporte del catalizador se calcinan a una temperatura de calcinación del soporte en el intervalo de 300-600 °C para producir un soporte de catalizador calcinado.
16. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde el soporte de catalizador calcinado se muele, se mezcla con un lubricante y después se conforma en comprimidos antes de someterse a la etapa iii. de sinterización.
- 15 17. Un procedimiento según la reivindicación 15, en donde el lubricante se selecciona del grupo que consiste en estearato de magnesio, estearato de aluminio y estearato de calcio o combinaciones de los mismos.
18. Un procedimiento para producir un catalizador calcinado de reformado con vapor de agua, que comprende:
 - a. Proporcionar un soporte de catalizador sinterizado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o como se produce según una cualquiera de las reivindicaciones 10-17;
 - 20 b. Aplicar una solución acuosa de una sal de níquel al soporte de catalizador sinterizado para proporcionar un precursor de catalizador; y
 - c. Calcinar el precursor del catalizador a una temperatura de calcinación del catalizador en el intervalo de 350 a 550 °C para descomponer la sal de níquel en óxido de níquel para obtener el catalizador calcinado.
19. Un procedimiento para producir un catalizador de reformado con vapor de agua, que comprende realizar el método según la reivindicación 18 y repetir las etapas b) y c) una o más veces.
- 25 20. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, en donde la sal de níquel se selecciona del grupo que consiste en nitrato de níquel, acetato de níquel, citrato de níquel, lactato de níquel y carbonato de níquel; o combinaciones de los mismos.
21. Uso del catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones a una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9 en un procedimiento de reformado con vapor de agua.
- 30 22. Un procedimiento de reformado con vapor de agua, que comprende las etapas de:
 - Proporcionar un catalizador de reformado con vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9;
 - Pasar una alimentación de hidrocarburos sobre dicho catalizador de reformado con vapor de agua en presencia de vapor de agua de manera que se produzca gas de síntesis.
23. Una planta para producir hidrógeno, que comprende un reactor de reformado con vapor de agua cargado con un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9.
- 35 24. Una planta de producción de gas de síntesis, que comprende un reactor de reformado con vapor de agua cargado con un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9.

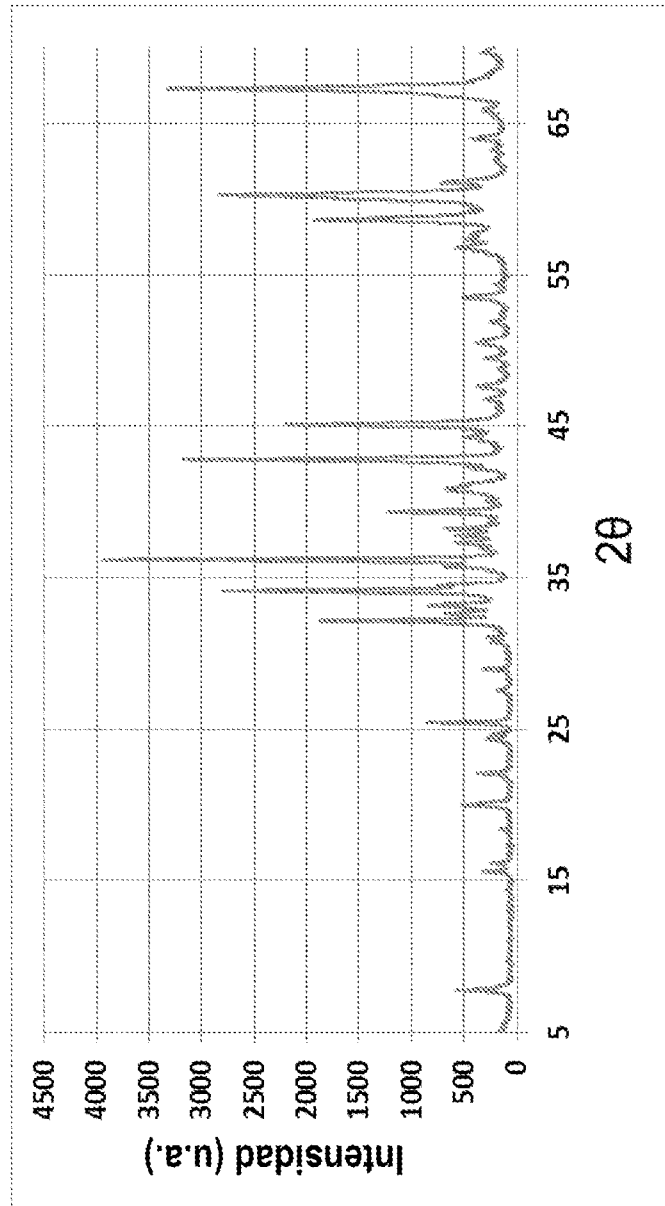


Fig. 1

Ej.	Aliment. A	Alimentación B			
	KNO ₃	AlOOH	Al(OH) ₃	CaCO ₃	TiO ₂
	g	G	g	g	g
I	5.5	98.2	21.2	21.0	0.99
II	5.5	98.2	21.2	21.0	1.66
III	0	100.7	21.7	17.2	0
IV	4.2	100.7	21.7	17.2	0
V	5.5	100.7	21.7	17.2	0
VI	0	100.7	21.7	17.2	1.16
VII	4.2	100.7	21.7	17.2	1.16
VIII	5.5	100.7	21.7	17.2	1.16
IX	0	102.4	22.1	14.6	0
X	4.2	102.4	22.1	14.6	0
XI	5.5	102.4	22.1	14.6	0
XII	4.2	102.4	22.1	14.6	1.16
XIII	5.5	102.4	22.1	14.6	1.16
XIV	4.2	103.6	22.3	12.6	1.16
XV	5.5	103.6	22.3	12.6	1.16
XVI	4.2	104.6	22.5	11.2	1.16
XVII	5.5	104.6	22.5	11.2	1.16
XVIII	4.2	105.3	22.7	10.0	1.16
XIX	5.5	105.3	22.7	10.0	1.16
XX	5.3	98.2	21.2	21.0	0
XXI	5.3	102.4	22.1	14.6	0
XXII	5.3	98.2	21.2	21.0	1.65
XXIII	3.9	102.4	22.1	14.6	1.16
XXIV	5.3	102.4	22.1	14.6	1.16
XXV	5.3	102.4	22.1	14.6	1.66
XXVI	5.5	104.6	22.5	11.2	1.16
XXVII	4.2	103.6	22.3	12.6	1.16
XXVIII	4.2	105.3	22.7	10.0	1.16
XXIX	5.5	105.3	22.7	10.0	1.16

Fig. 2

Ej.	Al/Ca mol/mol	Ca		Al		O		Ti		K		α - Al ₂ O ₃ % p/p	Hibonita % p/p	Grosita % p/p	K- β - alúmina % p/p	BET m ² /g	PV ml/kg
		%mol	% p/p	%mol	% p/p	%mol	% p/p	%mol	% p/p	%mol	% p/p						
I	7.9	4.1	7.9	32.1	41.7	62.8	48.4	0.17	0.4	0.85	1.6	0	37.3	38.9	23.8	2.2	317
II	8	3.9	7.6	31.5	40.9	63.0	48.5	0.43	1	1.06	2	0	41.1	35.9	23	2.3	339
III	9.5	3.9	7.4	37.0	47.5	59.2	45.1	0.00	0	0.00	0	25.9	44.4	29.6	0	2.8	336
IV	9	4.0	7.6	36.2	46.1	58.8	44.4	0.00	0	1.03	1.9	14.7	26.5	36.7	22.1	3.3	332
V	10.1	3.6	6.8	36.4	46.4	58.8	44.5	0.00	0	1.24	2.3	12.9	23.9	34.5	28.7	3.7	411
VI	9.7	3.8	7.3	37.2	47.5	58.7	44.5	0.31	0.7	0.00	0	9.7	74.2	16.2	0	3.1	353
VII	9.8	3.8	7.1	36.7	46.6	58.3	43.9	0.31	0.7	0.92	1.7	0	60	21	19	2.9	409
VIII	9.5	3.9	7.3	36.5	46.2	58.2	43.7	0.31	0.7	1.14	2.1	0	56.3	20.6	23.2	2.6	375
IX	11.9	3.2	6.1	37.4	48.4	59.4	45.5	0.00	0	0.00	0	30.5	49.7	19.8	0	3.7	342
X	11.6	3.2	6.1	37.0	47.5	59.1	45.0	0.00	0	0.75	1.4	34.6	16.6	31.8	17	3.4	339
XI	11	3.3	6.3	36.6	46.8	58.8	44.6	0.00	0	1.24	2.3	17	22.5	31.6	29	3.6	362
XII	11.5	3.2	6.1	37.1	47.3	58.5	44.2	0.31	0.7	0.92	1.7	0	72.9	10.2	16.9	2.8	394
XIII	11.7	3.2	6	37.1	47.2	58.3	44.0	0.31	0.7	1.14	2.1	0	58.5	17.1	24.3	3.1	441
XIV	14	2.7	5.1	37.5	48.1	58.7	44.6	0.26	0.6	0.86	1.6	0	73	9	16.9	2.9	453
XV	13.3	2.8	5.3	37.3	47.6	58.5	44.3	0.31	0.7	1.14	2.1	0	64.8	11.2	22.6	3	428
XVI	17.7	2.1	4.1	37.9	48.8	58.7	44.8	0.31	0.7	0.86	1.6	14.1	67	0	17.9	4.4	444
XVII	15.8	2.4	4.5	37.6	48.2	58.7	44.6	0.31	0.7	1.08	2	1.5	72.9	0	24.2	6.9	410
XVIII	17.5	2.1	4.1	37.9	48.8	58.8	44.9	0.31	0.7	0.80	1.5	13.6	68.2	0	17	3.4	413
XIX	17.8	2.1	4	37.8	48.6	58.7	44.7	0.31	0.7	1.08	2	7	67.9	0	23.7	4.2	422

Fig. 3

Ej.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		α - Al ₂ O ₃	Hibonita	Grosita	K- β - alúmina
	%p/p	mol/mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol				
XX	5.2	7.7	8.7	4.6	45.1	35.5	0	0.0	2.0	1.1	44.2	58.8	10.6	13.4	50.2	25.7
XXI	7.7	11.5	6.1	3.2	47.1	36.8	0	0.0	2.1	1.1	44.7	58.9	27.5	15.7	31.7	25.1
XXII	5.4	8.0	8.4	4.5	45	35.5	0.7	0.3	1.8	1.0	44.1	58.8	0	41.1	35.9	23
XXIII	7.8	11.5	6.1	3.2	47.3	37.1	0.72	0.3	1.7	0.9	44.2	58.4	0	72.9	10.2	16.9
XXIV	7.3	10.8	6.5	3.5	47.2	37.2	0.74	0.3	2.1	1.1	43.5	57.9	0	58.5	17.1	24.3
XXV	7.9	11.8	5.9	3.1	46.8	36.6	0.65	0.3	1.9	1.0	44.8	59.0	0	66.6	11.8	21.7
XXVI	9.4	14.1	5.1	2.7	48.1	37.5	0.6	0.3	1.6	0.9	44.6	58.7	0	73	9	16.9
XXVII	10.7	16.1	4.5	2.4	48.2	37.6	0.7	0.3	2	1.1	44.6	58.7	1.5	72.9	0	24.2
XXVIII	11.9	17.5	4.1	2.1	48.8	37.9	0.7	0.3	1.5	0.8	44.9	58.8	13.6	68.2	0	17
XXIX	12.2	17.6	4	2.1	48.6	37.8	0.7	0.3	2	1.1	44.7	58.7	7	67.9	0	23.7

Fig. 4

Ej.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		Ni	
	%p/p	mol/mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol
XX	5.2	7.7	7.1	4.1	37.0	31.6	0.0	0.0	1.6	1.0	40.1	57.8	14.1	5.5
XXI	7.7	11.5	5.0	2.9	39.0	32.9	0.0	0.0	1.7	1.0	40.7	57.9	13.6	5.3
XXII	5.4	8.0	6.8	3.9	36.5	31.4	0.6	0.3	1.4	0.8	39.9	57.7	14.8	5.8
XXIII	7.8	11.5	5.0	2.9	38.9	33.0	0.6	0.3	1.4	0.8	40.1	57.5	14.0	5.5
XXIV	7.3	10.8	5.3	3.1	38.7	33.1	0.6	0.3	1.7	1.0	39.5	57.0	14.2	5.6
XXV	8.0	11.8	4.7	2.7	37.6	32.1	0.5	0.3	1.5	0.9	40.2	57.9	15.5	6.1
XXVI	9.4	14.1	4.2	2.4	39.8	33.6	0.5	0.2	1.3	0.8	40.6	57.8	13.6	5.3
XXVII	10.7	16.1	3.7	2.1	39.2	33.3	0.6	0.3	1.6	1.0	40.3	57.7	14.6	5.7
XXVIII	11.9	17.5	3.3	1.9	39.9	33.7	0.6	0.3	1.2	0.7	40.6	57.8	14.4	5.6
XXIX	12.2	17.6	3.3	1.9	40.7	34.1	0.6	0.3	1.7	1.0	40.9	57.8	12.9	5.0

Fig. 5

Ej.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		Ni		α -Al ₂ O ₃	Hibonita	Grosita	K- β -alúmina	Ni+Ni O
	%p/p	mol/ mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%mol	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p
XX	5.2	7.7	7.4	4.6	38.5	35.6	0.0	0.0	1.6	1.0	37.7	58.8	14.7	6.2	5.9	14.1	35.3	32.3	12.4
XXI	7.7	11.5	5.2	3.2	40.5	36.8	0.0	0.0	1.8	1.1	38.4	58.9	14.1	5.9	19.6	13.6	16.5	31.7	17.8
XXII	5.4	8.0	7.1	4.5	38.1	35.5	0.6	0.3	1.6	1.0	37.3	58.7	15.4	6.6	0	38.4	23.4	24.4	13.8
XXIII	7.8	11.5	5.2	3.2	40.4	37.2	0.6	0.3	1.3	0.8	37.7	58.5	14.6	6.2	0	65.8	1.7	19.2	13.3
XXIV	7.3	10.8	5.5	3.5	40.3	37.2	0.6	0.3	1.7	1.1	37.1	57.9	14.7	6.3	0	54	5.5	25.3	14.3
XXV	8.0	11.8	4.9	3.1	39.2	36.6	0.5	0.3	1.7	1.1	37.5	59.0	16.2	6.9	0	58.5	4.2	23.1	14.3
XXVI	9.4	14.1	4.4	2.5	41.3	35.4	0.5	0.2	1.3	0.8	38.3	55.4	14.1	5.6	0	62.6	1.7	20.1	15.7
XXVII	10.7	16.1	3.8	2.2	40.9	35.3	0.6	0.3	1.6	1.0	37.8	55.1	15.2	6.1	1.7	58.3	0	22.8	17.1
XXVIII	11.9	17.5	3.5	2.0	41.5	35.7	0.6	0.3	1.2	0.7	38.2	55.4	15.0	5.9	11.9	55.1	0	16.6	16.4
XXIX	12.2	17.6	3.5	2.0	42.1	35.9	0.6	0.3	1.6	0.9	38.7	55.7	13.3	5.2	6.8	56	0	22.2	14.9

Fig. 6