

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 908**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2005** **PCT/US2005/022099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2006** **WO06016983**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2005** **E 05784982 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020** **EP 1802394**

54 Título: **Catalizadores soportados por aluminato de calcio promovidos para generación de gas de síntesis**

30 Prioridad:

09.07.2004 US 888645

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

28.06.2021

73 Titular/es:

CLARIANT CORPORATION (100.0%)
4000 Monroe Road
Charlotte, NC 28205, US

72 Inventor/es:

ZHAO, SHIZHONG;
CAI, YEPING;
HU, XIAODONG;
WAGNER, JON P. y
LADEBECK, JURGEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 836 908 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

Catalizadores soportados por aluminato de calcio promovidos para generación de gas de síntesis

Antecedentes de la invención**Campo de invención**

- 5 Esta invención se refiere a catalizadores altamente activos útiles para la generación de gas de síntesis, y más particularmente a catalizadores soportados por aluminato de calcio promovidos, en la que el promotor se selecciona del grupo que consiste en elementos de la serie del lantano, tales como, sin limitación, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio y combinaciones de los mismos. El catalizador comprende un metal activo seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, rodio, rutenio, platino, paladio, iridio y combinaciones de los mismos. El catalizador es muy activo, estable y resistente a la coquización cuando se usa para producir gas de síntesis, especialmente gas de síntesis de baja relación H_2/CO . También se describen un procedimiento de fabricación de los catalizadores y un procedimiento de uso de los catalizadores.

Antecedentes de la técnica

- 15 La producción de gas de síntesis o gas sintético (varias mezclas de gases que generalmente comprenden hidrógeno y monóxido de carbono) es una etapa importante del procedimiento en la fabricación de numerosos productos químicos, tales como amoníaco y metanol. También es útil en muchos otros procedimientos comerciales y de desarrollo, tales como la reducción de mineral de hierro, la síntesis de Fischer-Tropsch y otros procedimientos de gas a líquido. Muchas de las plantas de gas de síntesis producen gas de síntesis mediante reformado con vapor de hidrocarburos ligeros, usualmente gas natural, y el gas de síntesis comúnmente tiene una relación H_2/CO superior a 3. Normalmente, estas plantas emplean un catalizador de níquel soportado, usualmente níquel sobre un soporte de alfa-álumina o níquel sobre un soporte de alúmina promovido.

- 20 Sin embargo, un problema que ocurre a menudo con las reacciones de reformado es una mayor probabilidad de coquización o formación de carbono en los catalizadores. Se han propuesto varias soluciones para abordar el problema de la coquización. Por ejemplo, un gran exceso de H_2O en la corriente de alimentación del reformador se puede aplicar en aplicaciones en las que el H_2 es el producto objetivo y el CO es solo un subproducto de menor valor, tales como en la síntesis de amonio o la producción de hidrógeno. El exceso de H_2O genera más H_2 vía la reacción de desplazamiento de agua-gas. Sin embargo, esta solución no es apropiada para aplicaciones en las que se requiere un gas de síntesis de baja relación H_2/CO , tal como para los procedimientos de gas a líquido.

- 25 Otro procedimiento para limitar la formación de carbono en los catalizadores de níquel durante las reacciones de reformado utiliza azufre en la corriente de alimentación. En este procedimiento, denominado pasivación, el azufre envenena algunos, pero no todos, los sitios de níquel en el catalizador y produce un catalizador de reformado que retiene suficientes sitios activos para ser útil para la producción de gas de síntesis a relaciones más bajas de H_2/CO . La cantidad de azufre que está presente en la corriente de alimentación se debe controlar cuidadosamente de modo que el catalizador retenga suficiente actividad para la reacción de reformado, y el procedimiento requiere a menudo una cantidad sustancial de catalizador en el lecho. Además, si el azufre es un veneno para los catalizadores aguas abajo, como en los procedimientos de síntesis de Fischer-Tropsch, el azufre se debe retirar antes de que pueda viajar aguas abajo.

- 30 El riesgo de coquización se puede reducir modificando la formulación del catalizador. Por ejemplo, la patente de EE. UU. No. 5753143 propone el uso de un catalizador de metal noble. Es bien conocido que los catalizadores de metales nobles tienen una mayor resistencia a la formación de coque en comparación con los catalizadores de reformado con vapor convencionales que simplemente utilizan níquel, pero estos catalizadores de metales nobles son bastante caros, especialmente con la gran cantidad de catalizadores que se utiliza convencionalmente para este tipo de reacción. Morioka ha abordado el problema de la coquización mediante el uso de una alta dispersión de especies metálicas sobre la superficie del catalizador, tal como varios tipos de catalizadores de doble hidróxido. La patente de EE. UU. No. 4530918 enseña un catalizador de níquel sobre alúmina con un aditivo de lantano.

- 35 Los catalizadores convencionales de reformado con vapor de níquel sobre alfa-álumina pueden incluir aditivos para mejorar su rendimiento y reducir el problema de la coquización. Por ejemplo, se pueden añadir compuestos alcalinos a los catalizadores de reformado con vapor para reducir la formación de carbono, pero debido a su posible migración durante el procesado a alta temperatura, los metales alcalinos pueden afectar negativamente a las operaciones posteriores. También se ha añadido magnesita a los catalizadores de reformado con vapor para suprimir la formación de carbono, pero los catalizadores promovidos por magnesita son difíciles de reducir y mantener en un estado reducido.

- 40 El óxido de calcio como promotor del catalizador de reformado con vapor de níquel sobre alúmina se ha usado comercialmente con éxito. Se ha informado de una mejor resistencia a la coquización y rendimiento general en comparación con el catalizador de alfa-álumina. Pero los aluminatos de calcio ricos en calcio en un catalizador de reformado con vapor no son deseables porque se pueden hidratar fácilmente y dañar la integridad de los gránulos del catalizador. Además, como se conoce en la técnica, los catalizadores basados en aluminato de calcio necesitan ser tratados para retirar las fases de aluminato de calcio ricas en calcio, tales como $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ y $3CaO \cdot Al_2O_3$,

y las fases ricas en aluminio, tales como $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, se deben estabilizar antes de la impregnación con níquel.

5 Una temperatura de calcinación más alta puede obligar a los aluminatos de calcio a transformarse en las fases ricas en aluminio, pero también puede provocar una sinterización superficial que no es deseable para la mayoría de las aplicaciones catalíticas. Un promotor que facilita o detiene el proceso de transformación de fase de los aluminatos de calcio hará que el catalizador sea más estable térmica y catalíticamente. Un facilitador de transferencia de fase daría como resultado fases de aluminato de calcio más estables y ricas en aluminio con sinterización superficial minimizada mientras que un interruptor de transferencia de fase estabilizaría los aluminatos de calcio en fases más pobres en aluminio.

10 El documento EP 0 279 389 A1 se refiere a un catalizador para el reformado con vapor de hidrocarburos. El catalizador contiene níquel sobre un soporte de alúmina / aluminato de calcio que está dopado con dióxido de titanio.

El documento WO 2005/092497 describe níquel soportado sobre un portador de aluminato de calcio promovido estabilizado con titanio.

15 El documento US 3 759 678 A se refiere a catalizadores de níquel sobre alúmina para el reformado de hidrocarburos con vapor. Los catalizadores pueden estar promovidos, por ejemplo, por titanio.

De este modo, todavía existe la necesidad de catalizadores más activos, más resistentes a la coquización y más estables para la generación de gas de síntesis, especialmente para los procedimientos que producen directamente gas de síntesis con relación H_2/CO inferior a 2.3.

Sumario de la invención

20 La invención se refiere a un catalizador altamente activo, más resistente a la coquización y más estable, útil para la generación de gas de síntesis, y más particularmente a un catalizador de reformado que comprende:

25 a) un soporte de aluminato de calcio que comprende de 25% en peso a 98% en peso de alúmina, y de 0.5% en peso a 35% en peso de óxido de calcio y de 0.01% en peso a 35% en peso de un promotor, en el que dicho promotor se selecciona del grupo formado por lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio y combinaciones de los mismos, y en el que el óxido de calcio se combina con la alúmina para formar aluminatos de calcio; y

b) de 0.05% en peso a 30% en peso de un metal activo cargado sobre dicho soporte, en el que dicho metal activo se selecciona del grupo que consiste en níquel, cobalto, rodio, rutenio, paladio, platino, iridio y combinaciones de los mismos,

30 con la condición de que el catalizador no sea un catalizador preparado mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito y alrededor de 0.70 kg de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ y alrededor de 0.67 kg de TiO_2 , a continuación comprimiendo, tratando en autoclave a de 1.38 a 6.89 bar (20 a 100 psig) durante alrededor de 10 horas y calcinando la mezcla durante alrededor de 8 horas a de 120°C a 400°C seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a de 1250°C a 1350°C, seguido de impregnación de nitrato de níquel sobre la mezcla para producir una carga de níquel, después de la calcinación, de 8.1% en peso, o un catalizador preparado mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio, 0.52 kg de óxido de titanio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito, a continuación comprimiendo, tratando en autoclave y secando la mezcla, seguido de impregnación con disolución de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ para producir, después de la calcinación a alrededor de 1300°C durante 35 alrededor de 5 horas, una carga de lantano de 2.0% en peso y una carga de titanio de 0.88% en peso, y la impregnación de nitrato de níquel en la mezcla para dar 10.3% en peso de Ni después de la descomposición del nitrato. El catalizador se puede usar en procedimientos de generación de gas de síntesis, y especialmente para los procedimientos que producen gas de síntesis de baja relación H_2/CO , tales como cuando la relación H_2/CO es inferior a 2.3.

45 La invención comprende además un procedimiento para la producción de catalizadores de reformado soportados con aluminato de calcio promovidos como se describe anteriormente, que comprende las etapas de

a) combinar un compuesto de calcio y un compuesto de aluminio y a continuación añadir grafito y agua para formar gránulos;

b) dar a dichos gránulos una forma deseada;

50 c) tratar dichos gránulos conformados en un reactor a presión de vapor de hasta 10.34 bar (150 psig) durante 4 a 24 horas;

d) añadir a dichos gránulos conformados tratados un compuesto promotor seleccionado de óxido de lantano, hidróxido de lantano, carbonato de lantano, nitrato de lantano, óxidos de cerio, hidróxido de cerio, carbonato de cerio, nitrato de cerio, óxido de praseodimio, nitrato de praseodimio, nitrato de neodimio, óxido de neodimio,

prometio, nitrato de samario, óxido de samario, nitrato de europio, óxido de europio, nitrato de gadolinio, óxido de gadolinio, nitrato de iterbio y combinaciones de los mismos; y

e) calcinar dichos gránulos conformados tratados a una temperatura de 250°C a 1700°C durante 6 horas a 36 horas para formar un soporte de aluminato de calcio;

5 f) impregnar dicho soporte de aluminato de calcio con una disolución de sal metálica en la que dicha disolución de sal metálica comprende nitrato de níquel, carbonato de níquel, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, diamintetranitrocobaltato(III) de amonio, una forma soluble en ácido de compuesto orgánico de cobalto, una forma soluble en agua de compuesto de cobalto, una forma soluble en ácido de rodio, una forma soluble en agua de rodio, una forma soluble en ácido de rutenio, una forma soluble en agua de rutenio, una forma soluble en ácido de paladio, una forma soluble en agua de paladio, una forma soluble en ácido de platino, una forma soluble en agua de platino, una forma soluble en agua de iridio, una forma soluble en agua de iridio y combinaciones de los mismos; y

g) calcinar a una temperatura de 350°C a 650°C durante 1 hora a 5 horas;

15 con la condición de que el catalizador no se prepare mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio, 0.52 kg de óxido de titanio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito, a continuación comprimiendo, tratando en autoclave y secando la mezcla, seguido de impregnación con disolución de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ para producir, después de la calcinación a alrededor de 1300°C durante alrededor de 5 horas, una carga de lantano de 2.0% en peso y una carga de titanio de 0.88% en peso, e impregnación de nitrato de níquel sobre la mezcla para dar una carga de 10.3% en peso de Ni después de que el nitrato se descompuso. Este catalizador se puede usar en procedimientos de generación de gas de síntesis, y especialmente para los procedimientos que producen gas de síntesis de baja relación H_2/CO , como cuando la relación H_2/CO es inferior a 2.3.

La presente invención se refiere además a un catalizador como se define en las reivindicaciones 2 y 3, y a un procedimiento como se define en las reivindicaciones 5 a 8.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención es un catalizador altamente activo, más resistente a la coquización y más estable, apropiado para su uso en procedimientos de generación de gas de síntesis, y especialmente para los procedimientos que producen gas de síntesis de baja relación H_2/CO , tal como cuando la relación H_2/CO es inferior a 2.3. El catalizador es un catalizador soportado de aluminato de calcio promovido, en el que el promotor se selecciona de elementos de la serie del lantano, tales como, sin limitación, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio y combinaciones de los mismos, y en el que el catalizador comprende además un metal activo seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, rodio, rutenio, paladio, platino, iridio y combinaciones de los mismos. El catalizador de la invención tiene una superficie específica BET considerablemente mayor y un área superficial específica de metal y un volumen de poro mayor que los catalizadores convencionales con soporte de alfa-alúmina y es más estable que los catalizadores convencionales con soporte de aluminato de calcio tales como los usados para reacciones de generación de gas de síntesis convencionales.

El precursor del catalizador de la invención se prepara combinando un compuesto de calcio y un compuesto de aluminio con un promotor. Una composición ejemplar del precursor comprende de 0.5% en peso a 35% en peso de calcio, y más preferentemente de 2% en peso a 20% en peso, preferentemente en forma de óxido de calcio o aluminatos de calcio y de 25% en peso a 98% en peso de un óxido de aluminio, en el que una composición ejemplar comprende alfa-alúmina o aluminatos de calcio. El compuesto de calcio usado como precursor del calcio incluye, pero no se limita a, carbonato de calcio, óxido de calcio, cualquier forma de aluminatos de calcio, nitrato de calcio e hidróxidos de calcio, preferentemente óxido de calcio, hidróxidos de calcio y aluminatos de calcio. El compuesto de aluminio usado como precursor del aluminio incluye, pero no se limita a, óxido de aluminio, hidróxidos de aluminio, nitrato de aluminio, cualquier forma de aluminatos de calcio y cualquier forma orgánica de aluminio, preferentemente óxido de aluminio, aluminatos de calcio e hidróxidos de aluminio.

Combinado con los compuestos de aluminio y calcio hay de 0.01% en peso a 35% en peso de un compuesto promotor, y más preferentemente de 0.1% en peso a 25% en peso, en el que una composición ejemplar comprende el óxido de los elementos de la serie del lantano, tales como, sin limitación, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio y combinaciones de los mismos. El precursor del compuesto promotor incluye, pero no se limita a, hidróxidos del grupo del lantano, tales como óxido de lantano, hidróxido de lantano, carbonato de lantano, nitrato de lantano, óxidos de cerio, hidróxido de cerio, carbonato de cerio, nitrato de cerio, óxido de praseodimio, nitrato de praseodimio, nitrato de neodimio, óxido de neodimio, prometio, nitrato de samario, óxido de samario, nitrato de europio, óxido de europio, nitrato de gadolinio, óxido de gadolinio y nitrato de iterbio. Los compuestos promotores se añaden al catalizador, sin limitación, con el compuesto de calcio, o en el momento de la adición de níquel, o después del tratamiento térmico.

El material precursor se forma de tal manera que el compuesto de calcio se combina con el compuesto de aluminio para formar varias combinaciones de calcio y aluminio, tales como hibonita ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) y otros aluminatos de calcio, tales como $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ y $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Se puede utilizar cualquier aluminato

de calcio estable. Sin embargo, preferentemente se usan aluminatos de calcio ricos en aluminio, tales como $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ y ni óxido de calcio libre ni aluminatos de calcio ricos en calcio, tales como $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ y $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, deben ser detectables en el precursor por difracción de rayos X después de la formación del catalizador.

El precursor se forma mediante procedimientos convencionales. Se mezclan cantidades apropiadas de alúmina sólida y/o hidróxido de aluminio y un compuesto promotor con cemento de aluminato de calcio, óxido de calcio y/o hidróxido de calcio. A continuación, la mezcla se mezcla con grafito y agua para formar gránulos. A continuación, se da forma a los gránulos de cualquier forma deseable, tal como comprimidos usando una máquina para hacer comprimidos, extrusiones usando una extrusora y gránulos pequeños usando un granulador. Una forma ejemplar, sin limitación, es un comprimido cilíndrico con uno o múltiples orificios, por ejemplo, de cinco a diez orificios que se extienden a través de cada comprimido. A continuación, los comprimidos formados se tratan en un reactor a presión de vapor de hasta 10.34 bar (150 psig) durante 4 a 24 horas. Después de vaporizar, los comprimidos se calcinan a una temperatura de 250°C a 1700°C durante 6 horas a 36 horas para retirar la humedad, desarrollar enlaces cerámicos y formar los aluminatos de calcio por medio de reacciones de estado sólido. La calcinación se puede realizar en una etapa o en varias etapas sin limitación. El precursor de aluminato de calcio resultante tiene una superficie específica BET de por lo menos 1.5 m²/g, y un volumen de poros, medido por penetración de mercurio, de por lo menos 0.30 cm³/g.

Después de que se forma el material precursor de aluminato de calcio, el metal activo se carga sobre el precursor mediante la impregnación del material precursor con una disolución de sal metálica, en la que la sal metálica se selecciona de nitrato de níquel, carbonato de níquel, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, tetranitrodiaminacobaltato(III) de amonio, cualquier forma soluble en ácido y/o agua de compuesto orgánico de cobalto, cualquier forma soluble en ácido y/o agua de compuestos de rodio, rutenio, paladio, platino e iridio. El precursor se puede impregnar por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, el precursor se puede sumergir en una disolución de sal metálica, tal como nitrato de níquel, y a continuación se seca y calina a una temperatura de 350°C a 650°C durante 1 hora a 5 horas. La etapa de impregnación se puede repetir hasta que se alcance el nivel objetivo de carga de metal. Para el catalizador de reformado, la carga de metal recomendada sobre el precursor es de 0.05% en peso a 30% en peso, más preferentemente de 3% en peso a 20% en peso para níquel y cobalto; y de 0.05% en peso a 15% en peso, y más preferentemente de 0.1% en peso a 10% en peso para rodio, rutenio, paladio, platino, iridio y combinaciones de los mismos.

Debido a la presencia de los promotores y el aluminato de calcio como componentes del soporte del catalizador, el catalizador tiene una superficie específica BET, un área superficial específica del metal y un volumen de poros sustancialmente mayores que los correspondientes catalizadores convencionales soportados con alfa-alúmina. Por ejemplo, la superficie específica BET del catalizador de níquel soportado con aluminato de calcio promovido es de por lo menos 4 m²/g y preferentemente mayor de 6 m²/g con un límite superior de 30 m²/g. La superficie específica de níquel en el catalizador, medida por quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente, es superior a 2 m²/g y preferentemente mayor de 4 m²/g. Además, el volumen de poros del catalizador de níquel soportado con aluminato de calcio promovido es superior a 0.2 cm³/g, mientras que el volumen de poros típico para los catalizadores de níquel sobre alfa-alúmina de la técnica convencional es sólo de 0.08 a 0.15 cm³/g. Estas características físicas variarán algo según el promotor y el metal activo usados. Por ejemplo, si se usa rodio en lugar de níquel, la superficie específica BET del catalizador de rodio soportado con aluminato de calcio promovido es de por lo menos 1.5 m²/g, y es preferentemente de por lo menos 3.5 m²/g. La adición de los promotores al catalizador altera la composición de fases del catalizador final a una estructura más favorable y estable para la generación de gas de síntesis. Por ejemplo, los promotores pueden mejorar aún más la superficie específica BET y la dispersión del metal en el cuerpo del catalizador. El cuerpo del catalizador es más estable tanto física como químicamente durante la generación de gas de síntesis y en los períodos de transición tales como inactivo, arranque y apagado.

El catalizador de la invención es especialmente útil para reacciones de reformado, especialmente para procedimientos en los que el producto tiene una relación H₂/CO inferior a 2.3. El término general reacciones de reformado usado en esta invención incluye oxidación parcial, reformado con vapor, reformado con CO₂, reformado autotérmico y cualquier reacción modificada que aplique vapor, oxígeno, dióxido de carbono o las combinaciones para reformar hidrocarburos ligeros, usualmente gas natural, para generar gas de síntesis.

Para ilustrar la presente invención y las ventajas de la misma, se proporcionan los siguientes ejemplos. Se entiende que estos ejemplos son ilustrativos y no proporcionan ninguna limitación a la invención. En particular, es importante entender que la presente invención es generalmente aplicable a las reacciones de reformado, y especialmente para la producción de gas de síntesis de baja relación H₂/CO, tal como H₂/CO inferior a 2.3.

Ejemplo comparativo 1: Se prepara un soporte de catalizador mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito. A continuación, la mezcla se comprime, se trata en autoclave a 1.38 - 6.89 bar (20 - 100 psig) durante alrededor de 10 horas y se calina durante alrededor de 8 horas a 120°C - 400°C seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a 1250°C - 1350°C. Se determina que el precursor contiene 5.7% en peso de óxido de calcio, siendo el resto alúmina. A continuación, el precursor se analiza mediante difracción de rayos X y se descubre que está compuesto por fases principales de alfa-alúmina, hibonita ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) y bialuminato de calcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). También están

presentes picos muy pequeños de monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) como se detecta por XRD. Sin embargo, no hay óxido de calcio libre detectable o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). El precursor tiene una superficie específica BET de $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros (medido por el método de penetración de mercurio) de $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$. A continuación, el vehículo precursor se impregna con una disolución de nitrato de níquel que contiene alrededor de un 15% en peso de níquel. El precursor impregnado se calcina a continuación durante alrededor de 2 horas a $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$. Después de la calcinación, los procedimientos de impregnación y calcinación se repiten dos veces para un total de tres impregnaciones y tres calcinaciones. El catalizador acabado contiene 13.3% en peso de níquel. Las características físicas y de rendimiento del catalizador se indican en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 2: Se prepara un catalizador como se describe en el Ejemplo 1 excepto que la mezcla comprende 100 kg de hidróxido de aluminio, 10.9 kg de hidróxido de calcio, 38.1 kg de cemento de aluminato de calcio y 9.1 kg de grafito, y el precursor resultante tiene una carga de 17.2% en peso de óxido de calcio, siendo el resto alúmina. Se determina que las principales fases del precursor son alfa-alúmina, hibonita ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) y bi-aluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). Existe monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) como una fase menor. Ni óxido de calcio libre ni aluminatos de calcio que contienen aluminio más pobres que el monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) son detectables por XRD. El precursor tiene una superficie específica BET de $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$. A continuación, se impregna suficiente nitrato de níquel sobre el precursor para producir una carga de níquel, después de la calcinación, de 15.8% en peso. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3: Se prepara un catalizador como se describe en el Ejemplo 2 excepto que se añade suficiente carbonato de potasio para producir un precursor que tiene una carga de óxido de calcio del 16.8% en peso y una carga de óxido de potasio del 2.0% en peso. Un precursor se mezcla inicialmente, se comprime, se trata en autoclave y se calcina a $120^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ como en el Ejemplo 1. A continuación se añade el carbonato de potasio y el material se calcina durante alrededor de 8 horas a $120^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a $1250^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$. Cuando el precursor se analiza por difracción de rayos X, se determina que las fases principales del precursor son bialuminato de calcio, monoaluminato de calcio y alfa-alúmina. Un pequeño porcentaje de aluminato de potasio $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ también se determina que está presente. No se detecta óxido de calcio libre ni aluminatos de calcio que contengan aluminio más pobres que el monoaluminato de calcio. Se impregna suficiente nitrato de níquel sobre el precursor para producir una carga de níquel, después de la calcinación, del 17.1% en peso. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4: Se prepara un portador de catalizador mezclando 100 kg de polvo de alúmina con 400 kg de agua en un mezclador para formar una suspensión. La suspensión se seca por pulverización a una temperatura de 120°C a 370°C . A continuación, se añade alrededor de 1 kg de polvo de estearato de aluminio a la mezcla y la mezcla se comprime y calcina a $1400^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$ durante alrededor de 5 horas para formar el precursor del catalizador. La única fase del precursor detectada por XRD es la alfa-alúmina. A continuación, el precursor se impregna con suficiente nitrato de níquel para producir una carga de níquel, después de la calcinación, del 14.8% en peso. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1.

Ejemplo 5: Se prepara un precursor de catalizador como se describe en el Ejemplo 1. Antes de la etapa de calcinación de $1250^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$, suficiente lantano, en forma de disolución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, se impregna sobre el precursor para producir una carga de lantano, después de la calcinación, de 6.3% en peso. El precursor de aluminato de calcio impregnado con lantano se impregna a continuación con una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para dar una carga de Ni de 8.2% en peso después de la descomposición del nitrato. El catalizador contiene alfa-alúmina, aluminato de lantano (LaAlO_3), hibonita, bialuminato de calcio y óxido de níquel como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan aluminio más pobres que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1 y la Tabla 2. El catalizador tiene un volumen de poro, una superficie específica BET, un área superficial específica de níquel significativamente más altos y un tamaño de cristal de óxido de níquel o níquel significativamente más pequeño que el catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplo 6: Se prepara un precursor de catalizador como se describe en el Ejemplo 1. El precursor se impregna a continuación con una disolución que contiene $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y el nitrato se descompone a de alrededor de 400°C a alrededor de 600°C durante alrededor de 2 horas. El catalizador resultante comprende alrededor de 3.3% en peso de La y alrededor de 10.7% en peso de Ni. El catalizador contiene alfa-alúmina, hibonita, bialuminato de calcio y óxido de níquel como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1. Este catalizador tiene un volumen de poros ligeramente más pequeño y una superficie específica BET significativamente menor que el catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplo 7: Se prepara un catalizador mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito y alrededor de 2.53 kg de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. A continuación, la mezcla se comprime, se trata en autoclave a 1.38 - 6.89 bar (20 - 100 psig) durante alrededor de 10 horas y se calcina durante alrededor de 8 horas a $120^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a $1250^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$. A continuación, se impregna suficiente nitrato de níquel sobre el precursor para producir

una carga de níquel, después de la calcinación, de 9.2% en peso. El catalizador resultante comprende alrededor de 3.5% en peso de La. El catalizador contiene alfa-óxido de aluminio, aluminato de lantano (LaAlO_3), hibonita, bialuminato de calcio y óxido de níquel como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y de rendimiento del catalizador se indican en la Tabla 1. Este catalizador tiene un volumen de poros similar y una superficie específica BET significativamente mayor que el catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplo de referencia 8: Se prepara un catalizador mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito y alrededor de 0.70 kg de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ y alrededor de 0.67 kg de TiO_2 . A continuación, la mezcla se comprime, se trata en autoclave a 1.38 - 6.89 bar (20 - 100 psig) durante alrededor de 10 horas y se calcina durante alrededor de 8 horas a 120°C - 400°C seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a 1250°C - 1350°C. A continuación, se impregna suficiente nitrato de níquel sobre el precursor para producir una carga de níquel, después de la calcinación, de 8.1% en peso. El catalizador resultante comprende alrededor de 0.79% en peso de La y alrededor de 0.92% en peso de Ti. El catalizador contiene alfa-óxido de aluminio, hibonita, bialuminato de calcio y óxido de níquel como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio, aluminato de lantano o aluminatos de calcio libres que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y de rendimiento del catalizador se indican en la Tabla 1. Este catalizador tiene un volumen de poros y una superficie específica BET significativamente más altos que el catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplo de referencia 9: Se prepara un portador de catalizador mezclando 36.29 kg de hidróxido de aluminio, 0.52 kg de óxido de titanio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito, y a continuación la mezcla se comprime. El precursor comprimido se trata en autoclave, se seca y a continuación se impregna con disolución de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ para producir, después de la calcinación, una carga de lantano de 2.0% en peso y una carga de titanio de 0.88% en peso. El precursor de aluminato de calcio impregnado con lantano se calcina a alrededor de 1300°C durante alrededor de 5 horas. A continuación, los comprimidos se impregnan con disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para dar 10.3% en peso de carga de Ni después de que se descompuso el nitrato. El catalizador contiene alfa-óxido de aluminio, hibonita, óxido de níquel y una cantidad muy pequeña de bialuminato de calcio como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio, aluminato de lantano o aluminatos de calcio libres que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1. Este catalizador tiene una superficie específica BET similar pero un volumen de poros significativamente mayor que el catalizador del Ejemplo 1.

Ejemplo 10: Se prepara un precursor de catalizador como se describe en el Ejemplo 2 excepto que se impregna una disolución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sobre el precursor de aluminato de calcio que ha sido calcinado a 1250°C - 1350°C para dar una carga de Ce de 4.4% en peso después de la descomposición del nitrato. A continuación, se añade suficiente nitrato de níquel al precursor mediante el método de inmersión para producir una carga de níquel, después de la calcinación, del 11.9% en peso. El catalizador contiene hibonita, bialuminato de calcio, óxido de níquel, óxido de cerio y una cantidad muy pequeña de monoaluminato de calcio, como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1. El catalizador tiene un volumen de poros y una superficie específica BET similares en comparación con el catalizador del Ejemplo 2.

Ejemplo de referencia 11: Se preparó un catalizador según el Ejemplo 10 excepto que se usó $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ en lugar de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. El catalizador resultante comprende alrededor de 3.1% en peso de Zr y alrededor de 11.8% en peso de Ni. El catalizador contiene hibonita, bialuminato de calcio, óxido de níquel, óxido de circonio y una cantidad muy pequeña de monoaluminato de calcio, como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1. El catalizador tiene un volumen de poros y una superficie específica BET similares en comparación con el catalizador del Ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 12: Se preparó un catalizador según el Ejemplo 1 excepto que se usó una disolución de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ en lugar de disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para impregnación para dar una carga de Rh de 0.5% en peso después de la descomposición del nitrato. El catalizador contiene hibonita, bialuminato de calcio y una pequeña cantidad de monoaluminato de calcio, detectado por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1.

Ejemplo 13: Se prepara un precursor de catalizador como se describe en el Ejemplo 1. Antes de la etapa de calcinación a 1250°C-1350°C, suficiente cerio, en forma de disolución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, se impregna sobre el precursor para producir una carga de cerio, después de la calcinación, de 3.0% en peso. El precursor de aluminato de calcio impregnado con cerio se impregna a continuación con una disolución de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ para dar una carga de Rh de 0.5% en peso después de que se descompuso el nitrato. El catalizador contiene alfa-óxido de aluminio, hibonita, bialuminato de calcio, óxido de cerio y una cantidad muy pequeña de monoaluminato de calcio, como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y las características de rendimiento de este catalizador se describen en la Tabla 1.

Ejemplo 14: Se preparó un catalizador según el Ejemplo 7, excepto que se usó una disolución de hidróxido de tetraamina platino (II) en lugar de disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para impregnación para dar una carga de Pt de 0.5% en peso después de la calcinación. El catalizador contiene alfa-álumina, aluminato de lantano (LaAlO_3), hibonita, bialuminato de calcio y una cantidad muy pequeña de monoaluminato de calcio, como se detecta por XRD. No se detecta óxido de calcio libre o aluminatos de calcio que contengan menos aluminio que el monoaluminato de calcio. Las características físicas y de rendimiento del catalizador se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Muestra	PV (cm^3/g)	SA (m^2/g)	Muestra	PV (cm^3/g)	SA (m^2/g)
1 (comp)	0.28	8.0	8 Ref.	0.37	17.0
2 (comp)	0.24	14.5	9 Ref..	0.40	7.4
3 (comp)	0.24	26.6	10 (inv)	0.25	17.3
4 (comp)	0.12	3.3	11 Ref..	0.25	12.8
5 (inv)	0.36	12.1	12 (comp)	0.43	2.1
6 (inv)	0.26	4.1	13 (inv)	0.44	4.8
7 (inv)	0.29	14.4	14 (inv)	0.45	4.2

TABLA 2

Catalizador	Muestra comp 1	Muestra de la invención 5
Tamaño medio de cristal de Ni por quimisorción de H_2 (Å)	269	197
Tamaño medio de cristal de Ni/NiO por XRD en H_2 (Å)		
100°C NiO	231	115
200°C NiO	287	128
300°C NiO	219	
300°C Ni	275	69
400°C Ni	222	88
500°C Ni	209	90
600°C Ni	242	162
700°C Ni	335	180
800°C Ni	645	493

Procedimientos de ensayo

La actividad del catalizador para el reformado con vapor se ensaya en un sistema de reactor tubular. El catalizador, primero se reduce y a continuación se ensaya a una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de alrededor de 25000/h. Las partículas de catalizador, que tienen un tamaño típico de alrededor de malla 8 x 12, se colocan en un lecho de catalizador para ensayar su rendimiento en el reformado con vapor de metano a 0.345 bar (5 psig). La corriente de alimentación consiste en alrededor de un 25% de CH_4 y 75% de H_2O (todo en base molar) con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de alrededor de 3. La actividad del catalizador para el reformado mixto de vapor y dióxido de carbono se ensaya usando una corriente de alimentación que consiste en alrededor de 19% de CO, 18% de CH_4 , 14% de CO_2 , 13% de H_2O , 35% de H_2 (todo en base molar) y 2 partes por millón de H_2S . La relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ es 0.74 y la relación CO_2/CH_4 es 0.79. Debido a la alta GHSV, el gas reformado no alcanza el equilibrio termodinámico incluso a 1500°F (815.5°C). Un gas reformado típico tiene una relación H_2/CO de 1.8. El reformado autotérmico se ensaya usando una corriente de alimentación que consiste en vapor, aire y metano a una GHSV de 500000 1/h, con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de alrededor de 0.6 y una relación O_2/CH_4 de alrededor de 0.57. La resistencia a la formación de carbono se ensaya en un reactor presurizado a 24.13 bar (350 psig) ya que la formación de carbono es más pronunciada a presiones elevadas. La temperatura de ensayo es de alrededor de 1000°F (537.8°C) a alrededor de 1500°F (815.5°C). Se usa N-hexano como alimentación para el hidrocarburo. Los experimentos se llevan a cabo partiendo de una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ de 6.0 y la relación se disminuye gradualmente hasta que se detecta la formación de carbono.

Tanto para la corriente de alimentación que contiene azufre como para las que no tienen esencialmente azufre, el catalizador de la presente invención tiene un índice de actividad mejorado y una mayor resistencia a la formación de carbono que un catalizador convencional de níquel sobre alúmina. Además, los catalizadores promovidos de la presente invención demuestran actividad durante un periodo de tiempo más largo que el catalizador convencional de níquel sobre alfa-álumina o el catalizador de níquel sobre aluminato cálcico. Después de alrededor de 250 horas en

5 funcionamiento, la actividad de Ni / Ca-Al y Ni / Al es casi la misma, pero con la adición de un promotor de titanio, la actividad del catalizador de Ni / Ca-Al aumenta en alrededor de un 20%, y cuando se añade un promotor de lantano, la actividad del catalizador Ni / Ca-Al aumenta casi al doble. Los catalizadores de metales preciosos establecen un funcionamiento estable en reformado autotérmico para formar gas de síntesis de baja relación H_2/CO . Se han alcanzado altas conversiones de metano y selectividades de hidrógeno. El catalizador de aluminato de calcio promovido (Catalizador 13) mostró un rendimiento superior al catalizador de aluminato de calcio sin más (Catalizador 12).

10 Aunque los catalizadores de la presente invención se desean para ser usados como catalizadores de reformado para su uso en procedimientos de producción de gas de síntesis en los que gas de síntesis de baja relación H_2/CO , tal como la relación H_2/CO inferior a 2.3 se genera directamente. Se anticipa que estos catalizadores se podrían usar en otras aplicaciones en las que se produce un gas de síntesis de más alta relación H_2/CO .

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de reformado que comprende:

a) un soporte de aluminato de calcio que comprende de 25% en peso a 98% en peso de alúmina, y de 0.5% en peso a 35% en peso de óxido de calcio y de 0.01% en peso a 35% en peso de un promotor, en el que dicho promotor se selecciona del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, iterbio y combinaciones de los mismos, y

en el que el óxido de calcio se combina con la alúmina para formar aluminatos de calcio; y

b) de 0.05% en peso a 30% en peso de un metal activo cargado sobre dicho soporte, en el que dicho metal activo se selecciona del grupo que consiste en níquel, cobalto, rodio, rutenio, paladio, platino, iridio y combinaciones de los mismos,

con la condición de que el catalizador no sea un catalizador preparado mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito y alrededor de 0.70 kg de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ y alrededor de 0.67 kg de TiO_2 , a continuación comprimiendo, tratando en autoclave a de 1.38 a 6.89 bar (20 a 100 psig) durante alrededor de 10 horas y calcinando la mezcla durante alrededor de 8 horas a de 120°C a 400°C seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a de 1250°C a 1350°C, seguido de impregnación de nitrato de níquel sobre la mezcla para producir una carga de níquel, después de la calcinación, de 8.1% en peso, o

un catalizador preparado mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio, 0.52 kg de óxido de titanio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito, a continuación comprimiendo, tratando en autoclave y secando la mezcla, seguido de impregnación con disolución de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ para producir, después de la calcinación a alrededor de 1300°C durante alrededor de 5 horas, una carga de lantano de 2.0% en peso y una carga de titanio de 0.88% en peso, e impregnación de nitrato de níquel sobre la mezcla para dar una carga de 10.3% en peso de Ni después de que el nitrato se descompuso.

2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el metal activo se selecciona de un grupo que consiste en rodio, rutenio, paladio, platino, iridio y combinaciones de los mismos y comprende de 0.1% en peso a 10% en peso del catalizador.

3. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el metal activo se selecciona de un grupo que consiste en níquel, cobalto y una combinación de los mismos y comprende de 3% en peso a 20% en peso del catalizador.

4. Un procedimiento para fabricar un catalizador de reformado como se describe en la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

a) combinar un compuesto de calcio y un compuesto de aluminio y a continuación añadir grafito y agua para formar gránulos;

b) dar a dichos gránulos una forma deseada;

c) tratar dichos gránulos conformados en un reactor a presión de vapor de hasta 10.34 bar (150 psig) durante 4 a 24 horas;

d) añadir a dichos gránulos conformados tratados un compuesto promotor seleccionado de óxido de lantano, hidróxido de lantano, carbonato de lantano, nitrato de lantano, óxidos de cerio, hidróxido de cerio, carbonato de cerio, nitrato de cerio, óxido de praseodimio, nitrato de praseodimio, nitrato de neodimio, óxido de neodimio, prometio, nitrato de samario, óxido de samario, nitrato de europio, óxido de europio, nitrato de gadolinio, óxido de gadolinio, nitrato de iterbio y combinaciones de los mismos; y

e) calcinar dichos gránulos conformados tratados a una temperatura de 250°C a 1700°C durante 6 horas a 36 horas para formar un soporte de aluminato de calcio;

f) impregnar dicho soporte de aluminato de calcio con una disolución de sal metálica en el que dicha disolución de sal metálica comprende nitrato de níquel, carbonato de níquel, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, diamintetranitrocobaltato(III) de amonio, una forma soluble en ácido de compuesto orgánico de cobalto, una forma soluble en agua de compuesto orgánico de cobalto, una forma soluble en ácido de rodio, una forma soluble en agua de rodio, una forma soluble en agua de rodio, una forma soluble en ácido de rutenio, una forma soluble en agua de rutenio, una forma soluble en ácido de paladio, una forma soluble en agua de paladio, una forma soluble en ácido, una forma soluble en agua de platino, una forma soluble en ácido de iridio, una forma soluble en agua de iridio y combinaciones de los mismos; y

g) calcinar a una temperatura de 350°C a 650°C durante 1 hora a 5 horas;

con la condición de que el catalizador no se prepare mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio, 0.52

- kg de óxido de titanio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito, a continuación comprimiendo, tratando en autoclave y secando la mezcla, seguido de impregnación con disolución de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ para producir, después de la calcinación a alrededor de 1300°C durante alrededor de 5 horas, una carga de lantano de 2.0% en peso y una carga de titanio de 0.88% en peso, e impregnación de nitrato de níquel sobre la mezcla para dar una carga de 10.3% en peso de Ni después que el nitrato se descompuso.
- 5 El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicho compuesto de calcio se selecciona del grupo que consiste en carbonato de calcio, óxido de calcio, aluminato de calcio, cemento de aluminato de calcio, nitrato de calcio, hidróxido de calcio y combinaciones de los mismos.
- 10 6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicho compuesto de aluminio se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, hidróxidos de aluminio, nitrato de aluminio, aluminato de calcio, alfa-alúmina, formas orgánicas de aluminio y combinaciones de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que a dicho gránulo se le da la forma de un comprimido cilíndrico con uno o múltiples orificios.
- 15 8. Un procedimiento para fabricar un catalizador de reformado como se describe en la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- 20 a) preparar un soporte de aluminato de calcio rico en aluminio en el que dicho aluminato de calcio rico en aluminio se selecciona del grupo que consiste en $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, y combinaciones de los mismos mediante la combinación de un compuesto de calcio y un compuesto de aluminio y un compuesto promotor seleccionado de óxido de lantano, hidróxido de lantano, carbonato de lantano, nitrato de lantano, óxidos de cerio, hidróxido de cerio, carbonato de cerio, nitrato de cerio, óxido de praseodimio, nitrato de praseodimio, nitrato de neodimio, óxido de neodimio, prometio, nitrato de samario, óxido de samario, nitrato de europio, óxido de europio, nitrato de gadolinio, óxido de gadolinio, nitrato de iterbio y combinaciones de los mismos, y a continuación añadir grafito y agua para formar gránulos;
- 25 b) dar a dichos gránulos una forma deseada;
- c) tratar dichos gránulos conformados en un reactor bajo presión de vapor; y
- 30 d) calcinar dichos gránulos conformados tratados; y
- e) impregnar dichos gránulos calcinados con una disolución de sal metálica en la que dicha disolución de sal metálica comprende nitrato de níquel, carbonato de níquel, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, diamintetranitrocobaltato(III) de amonio, una forma soluble en ácido de compuesto orgánico de cobalto, una forma soluble en agua de compuesto orgánico de cobalto, una forma soluble en ácido de rodio, una forma soluble en agua de rodio, una forma soluble en ácido de rutenio, una forma soluble en agua de rutenio, una forma soluble en ácido de paladio, una forma soluble en agua de paladio, una forma soluble en ácido de platino, una forma soluble en agua de platino, una forma soluble en ácido de iridio, una forma soluble en agua de iridio y combinaciones de los mismos; y,
- 35 f) calcinar dichos gránulos impregnados;
- 40 con la condición de que el catalizador no se prepare mezclando alrededor de 36.29 kg de hidróxido de aluminio y 11.24 kg de cemento de aluminato de calcio con 6.2 kg de agua destilada y 2.7 kg de grafito y alrededor de 0.70 kg de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ y alrededor de 0.67 kg de TiO_2 , a continuación comprimiendo, tratando en autoclave a de 1.38 a 6.89 bar (20 a 100 psig) durante alrededor de 10 horas y calcinando la mezcla durante alrededor de 8 horas a de 120°C a 400°C seguido de calcinación durante alrededor de 5 horas a de 1250°C a 1350°C, seguido de impregnación de nitrato de níquel sobre la mezcla para producir una carga de níquel, después de la calcinación, de 8.1% en peso.