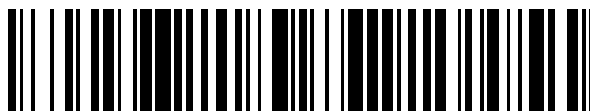


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 879 398**

51 Int. Cl.:

B01J 21/02 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C01B 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2011** **E 19176135 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.04.2021** **EP 3549667**

54 Título: **Catalizador de cáscara de huevo**

30 Prioridad:

27.10.2010 GB 201018152

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

22.11.2021

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th floor, 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**CARLSSON, MIKAEL PER UNO;
FORREST, SEBASTIAN JOHN KIPLING;
FRENCH, SAMUEL ARTHUR y
OLIVER, JONATHAN GEOFFREY**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 879 398 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 cáscara de huevo

5 La presente invención se refiere a catalizadores de cáscara de huevo soportados en soportes de aluminato metálico.

Los catalizadores soportados sobre aluminio metálico se usan en muchos procesos industriales, que incluyen procesos de metanación y reformado al vapor, tales como prerreformado, reformado primario y reformado secundario. En esos casos, el metal catalíticamente activo es típicamente níquel, pero también pueden usarse
10 otros metales de transición o metales preciosos.

En los procesos de metanación y reformado al vapor, típicamente, se instalan gránulos que comprenden óxido de níquel sobre alúmina o aluminato cálcico y la reducción del óxido de níquel a níquel elemental activo se lleva a cabo in situ.

15 La patente US-4707351 describe catalizadores para reformado al vapor fabricados de una composición de cemento de aluminato cálcico con bajo contenido en sílice en una configuración de silla de montar. Los catalizadores se prepararon mezclando aluminato cálcico con agua y poli(acetato de vinilo), estampando las formas en el material resultante, secando y calcinando las sillas de montar hasta un máximo de 1400 °C antes de su impregnación con nitrato de níquel. Las sillas de montar impregnadas se volvieron a secar y se calcinaron para generar el precursor del catalizador. En
20 este proceso, el soporte de aluminato cálcico se hidrató durante el proceso de conformación y a continuación se calcinó para aumentar su resistencia y definir las propiedades micrométricas antes de su impregnación con nitrato de níquel.

Hasta este momento se había considerado necesario impregnar los soportes para conseguir una dispersión uniforme del compuesto de níquel dentro de los gránulos de manera que, después de la calcinación, el óxido metálico estuviera uniformemente disperso dentro del gránulo, maximizando de esta manera el área de superficie metálica y, por tanto, la actividad del catalizador.
25

La patente US-2008/032887 describe un catalizador de reformado con promotor soportado en calcio-alúmina. El catalizador comprende alúmina, de aproximadamente 0,3 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de óxido de calcio, de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de un promotor de estroncio y de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de níquel. El soporte se prepara por un método en donde el óxido de calcio se combina con la alúmina para formar aluminatos cálcicos ricos en aluminio.
30

El documento WO2010/125369 describe un método para preparar un catalizador que comprende las etapas de: (i) preparar un soporte para catalizador de aluminato cálcico conformado calcinado, (ii) tratar el soporte de aluminato cálcico conformado calcinado con agua y, a continuación, secar el soporte, (iii) impregnar el soporte seco con una solución que contiene uno o más compuestos metálicos y secar el soporte impregnado, (iv) calcinar el soporte impregnado seco para formar óxido metálico sobre la superficie del soporte y (v) opcionalmente repetir las etapas (ii), (iii) y (iv) sobre el soporte recubierto de óxido metálico. El método proporciona un catalizador en cáscara de
35 huevo en el que el óxido metálico se concentra en una capa exterior en el soporte.

Los inventores han descubierto que mediante el uso de soluciones acuosas de acetato de níquel a temperaturas elevadas se puede producir un precursor de catalizador en cáscara de huevo en el que el óxido metálico formado tras la calcinación se concentra en forma de una capa superficial exterior sobre el soporte de aluminato metálico y
45 no se distribuye uniformemente. Además, las propiedades de dichos catalizadores se ven mejoradas en comparación con los catalizadores conocidos.

En consecuencia, la invención proporciona un catalizador en cáscara de huevo que comprende óxido de níquel soportado sobre un soporte calcinado que comprende un aluminato metálico distinto de aluminato cálcico, en donde el soporte calcinado está en forma de un gránulo, producto extrudido o pastilla conformado que tiene una longitud, anchura y altura en el intervalo de 3-50 mm y en donde el óxido de níquel no está uniformemente distribuido dentro del soporte del catalizador sino que está concentrado en la superficie en forma de una capa con un espesor $\leq 1000 \mu\text{m}$, en donde dicho catalizador en cáscara de huevo puede obtenerse mediante:
50

(i) impregnar un soporte calcinado que comprende un aluminato metálico con una solución que comprende acetato de níquel a una temperatura $\geq 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y secar el soporte impregnado,

(ii) calcinar el soporte impregnado seco para formar óxido de níquel en la superficie del soporte y

60 (iii) opcionalmente repetir las etapas (i) y (ii) sobre el soporte recubierto con óxido de níquel.

La expresión “catalizador en cáscara de huevo” significa que el metal o metales catalíticamente activos no están uniformemente distribuidos dentro del soporte del catalizador, sino que se concentran en la superficie y, por lo tanto, forman una capa delgada, con el metal o metales ausentes debajo de esta capa. El espesor de la capa de cáscara de huevo es, preferiblemente, $\leq 1000 \mu\text{m}$, más preferiblemente $\leq 800 \mu\text{m}$, con la máxima preferencia $\leq 300 \mu\text{m}$. El espesor de la capa puede establecerse fácilmente mediante el uso de electron probe microanalysis
65

(microanálisis con sonda de electrones - EPMA) o microscopía óptica realizada en catalizadores cortados en transversal.

El soporte del catalizador comprende un aluminato metálico. El aluminato metálico puede ser un aluminato del Grupo II tal como aluminato magnésico y/o puede comprender un aluminato de metal de transición tal como aluminato de níquel. El soporte se ha calcinado, es decir, se ha sometido a una etapa de calentamiento para alterar sus propiedades fisicoquímicas. El soporte calcinado se impregna con la solución de acetato de níquel.

Otros materiales de óxidos, p. ej., titania, circonia o lantania, pueden estar presentes en la composición del soporte. Si bien en algunos casos puede incorporarse sílice para su uso como soporte de reformado al vapor, es deseable un bajo contenido de sílice, es decir, menor que 1 % en peso, preferiblemente menor que 0,5 % en peso, basado en el peso del material oxidante en la composición del soporte, ya que la sílice tiene una volatilidad apreciable en condiciones de reformado al vapor. La composición del soporte contiene, preferiblemente, ≤ 25 % en peso, más preferiblemente ≤ 15 % en peso, con la máxima preferencia ≤ 10 % en peso de material oxidante distinto de alúmina o aluminato metálico.

Antes de la conformación se pueden incorporar auxiliares de procesamiento, tales como grafito y/o estearato metálico (p. ej., estearato de Mg o Al). Típicamente, la proporción de grafito es de 1 a 5 % en peso de la composición. Las cantidades de estearato metálico incluidas pueden estar en el intervalo de 0,1 a 2,0 % en peso.

Deseablemente, la composición se conforma en gránulos usando técnicas conocidas, pero también puede prepararse en forma de productos extrudidos o pastillas. La longitud, la anchura y la altura de dichas unidades conformadas pueden estar en el intervalo de 3-50 mm. El soporte puede tener la forma de sillas de montar, como se describe en US-4707351 anteriormente mencionado, pero preferiblemente el soporte se comprime a gránulos cilíndricos, que pueden tener uno o más orificios pasantes, como se describe por ejemplo en WO 2004/014549. Más preferiblemente, el soporte conformado tiene la forma de un gránulo cilíndrico que tiene entre 1 y 12 orificios que se extienden a su través, especialmente 3-10 orificios, p. ej., de sección transversal circular y, opcionalmente, entre 2 y 20 canales o lóbulos que se extienden a lo largo de la longitud del gránulo. Los diámetros adecuados de dichos gránulos están en el intervalo de 4-40 mm y la relación dimensional (longitud/diámetro) es, preferiblemente, ≤ 2 . Una forma especialmente preferida es un gránulo cilíndrico muy abovedado en forma de cilindro que tiene una longitud C y un diámetro D, que tiene uno o más orificios que se extienden a su través, en donde el cilindro tiene extremos abovedados de longitudes A y B, de manera que $(A+B+C)/D$ está en el intervalo de 0,50 a 2,00 y $(A+B)/C$ está en el intervalo de 0,40 a 5,00. Dichas formas se describen en WO 2010/029323 A1 y WO 2010/029324 A1. C está preferiblemente en el intervalo de 1 a 25 mm y D está preferiblemente en el intervalo de 4 a 40 mm.

La calcinación se lleva a cabo típicamente calentando las unidades conformadas a entre 400 y 1400 °C al aire durante entre 1 y 16 horas. La resistencia del soporte de catalizador aumenta, mientras que la porosidad y la superficie específica disminuyen, a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Así, la calcinación del soporte deberá efectuarse a una temperatura suficiente para obtener la resistencia mecánica requerida, pero no debe ser tan alta para que la superficie específica y la porosidad se reduzcan indebidamente.

El soporte del catalizador calcinado conformado tiene preferiblemente una superficie específica total, medida mediante absorción de nitrógeno, de 0,5 a 40 m²g⁻¹, particularmente 1 a 15 m²g⁻¹, y un volumen de poros de 0,1 a 0,3 cm³.g⁻¹, según se determina mediante porosimetría de mercurio.

Antes de la calcinación final, el soporte puede "alcalinizarse" por impregnación con una solución de un álcali tal como hidróxido de potasio. Esto sirve para minimizar la disposición de carbono sobre el catalizador durante el reformado al vapor. Se pueden usar cantidades de óxido alcalino, p. ej., potasa, de aproximadamente 5 % en peso del soporte calcinado.

El soporte del catalizador calcinado se impregna a continuación con una solución que comprende acetato de níquel [Ni(OOCC₃H₇)₂], que puede proporcionarse como una sal hidratada. Preferiblemente, todo el níquel se proporciona como acetato de níquel. La solución de impregnación puede comprender uno o más compuestos metálicos adicionales, tales como uno o más metales de transición, por ejemplo cromo, manganeso cobalto, hierro, cobre o cinc, o lantánidos tales como lantano o cerio.

Preferiblemente, se usan soluciones acuosas de impregnación. Aunque se pueden usar disolventes orgánicos tales como metanol, etanol o acetona, o incluirse en la solución acuosa, esto es menos preferido.

La concentración de níquel en la solución de impregnación está deseablemente en el intervalo de 0,5-1,0 m.

La impregnación debe realizarse a una temperatura ≥ 40 °C, preferiblemente ≥ 50 °C, más preferiblemente ≥ 60 °C, con la máxima preferencia ≥ 70 °C. Se desea una temperatura máxima por debajo de la temperatura de ebullición. La impregnación puede realizarse a presión atmosférica o elevada usando técnicas conocidas, que incluyen la inmersión del soporte del catalizador calcinado en una solución de acetato de níquel o mediante la denominada impregnación de "humedad incipiente", en donde el volumen de solución usado equivale aproximadamente al volumen de poros del material de soporte.

Después de la impregnación, el soporte impregnado se seca y calcina. El secado del soporte se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 25-250 °C, más preferiblemente en el intervalo de 50-150 °C a presión atmosférica o reducida. Los tiempos de secado pueden estar en el intervalo de 1-24 horas. La etapa de calcinación para convertir el acetato de níquel impregnado en óxido de níquel se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 250-850 °C. La calcinación puede realizarse al aire o en un gas inerte tal como nitrógeno. El secado y la calcinación pueden realizarse en una sola etapa. Una ventaja de la presente invención, en virtud del uso de acetato de níquel, el menor contenido de metal y la mayor concentración de metal en la superficie de los catalizadores es que se minimiza el desprendimiento de gases de efecto invernadero durante la calcinación y, en particular, se elimina la emisión de óxidos de nitrógeno, en comparación con los materiales catalizadores actuales.

El contenido de metal catalítico del catalizador resultante puede determinarse mediante una serie de factores tales como el contenido de metal de la solución y las condiciones de impregnación. Los catalizadores de reformado al vapor formados por impregnación tienen, típicamente, un contenido de NiO en el intervalo de 10-35 % en peso. Los catalizadores de prerreformado precipitados pueden tener contenidos de NiO de 40-80 % en peso o más. Los catalizadores de metanación tienen típicamente un contenido de NiO en la región de 30-35 % en peso. En la presente invención, como el óxido de metal catalítico está concentrado en la superficie del soporte, es posible lograr una actividad catalizadora mejorada con cargas de metal reducidas. Esto tiene claros beneficios comerciales. El contenido de óxido de metal catalítico (NiO) del catalizador calcinado está preferiblemente en el intervalo de 2 a 25 % en peso preferiblemente de 4 a 15 % en peso. Mientras que una impregnación puede ser suficiente para generar el catalizador deseado, preferiblemente las etapas de impregnación, secado y/o calcinación se repiten hasta que el contenido de óxido de metal catalítico del material calcinado sea $\geq 2,5$ % en peso, preferiblemente ≥ 3 % en peso, más preferiblemente ≥ 4 % en peso. En estos niveles, la concentración de Ni en la capa de cáscara de huevo es preferiblemente ≥ 10 % en peso.

El área de superficie específica del metal catalítico (Ni) está adecuadamente en el intervalo de 0,1 a 50 m²/g de catalizador. Dentro de este intervalo, se prefieren las áreas más grandes para reacciones a menos de 600 °C.

Uno o más compuestos promotores pueden impregnarse en el soporte seco y/o el soporte recubierto con óxido metálico. Así, uno o más compuestos promotores pueden incluirse en la solución de impregnación de acetato de níquel o el promotor puede añadirse posteriormente en una impregnación separada. El promotor puede quedar confinado a la capa de cáscara de huevo o puede estar distribuido por todo el soporte del catalizador. Los promotores incluyen metales preciosos tales como platino, paladio, iridio, rutenio, rodio y oro. Pueden incluirse también como promotores metales lantánidos, tales como lantano y cerio. Las sales solubles en agua, particularmente los acetatos, pueden usarse como fuentes de promotores metálicos. Puede haber presente más de un promotor y puede añadirse además más cantidad de álcali. La cantidad de metal promotor estará típicamente en el intervalo de 0,1 - 5 % en peso en el material catalizador calcinado.

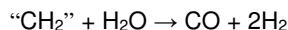
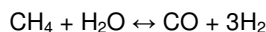
El espesor de la capa de cáscara de huevo de NiO en el catalizador está preferiblemente en el intervalo de 0,15 - 1 mm para gránulos con diámetros ≥ 3 mm.

Los catalizadores pueden usarse en forma oxidada o reducida. Así, el producto calcinado puede proporcionarse en su forma de óxido y reducción del óxido de níquel, para formar níquel elemental in situ, es decir, en el reactor en el que se va a usar el catalizador, con un gas que contiene hidrógeno. Pueden usarse técnicas de reducción conocidas.

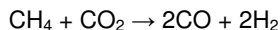
Alternativamente, el catalizador de óxido puede reducirse ex situ y a continuación recubrirse el metal elemental con una capa delgada de pasivación de óxido usando un gas que contenga oxígeno. De esta manera, el catalizador puede transportarse de manera segura al usuario, y el tiempo de reducción para generar el catalizador activo y la cantidad de hidrógeno usado durante la activación posterior disminuyen. Esto tiene claros beneficios para el usuario. Por lo tanto, en una realización, el método para preparar el catalizador comprende además las etapas de reducir el óxido de níquel a forma elemental con una mezcla de gases que contiene hidrógeno y, posteriormente, pasivar la superficie del níquel elemental con un gas que contiene oxígeno. Los gases oxígeno y dióxido de carbono pueden usarse por ejemplo como se describe en US-4090980.

Los catalizadores de cáscara de huevo preparados según la invención pueden usarse en procesos de reformado al vapor tales como reformado al vapor primario, reformado secundario de una mezcla gaseosa reformada primaria y prerreformado. Los catalizadores también pueden usarse en reacciones de metanación, reacciones de hidrogenación y, en forma oxidada no reducida, para la descomposición de hipoclorito en soluciones acuosas.

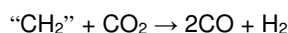
En el reformado al vapor un hidrocarburo, típicamente un gas que contiene metano tal como gas natural o nafta, se hace reaccionar con vapor y/o, cuando corresponda, dióxido de carbono, sobre un material catalíticamente activo que frecuentemente comprende níquel, para producir un gas que contiene hidrógeno y óxidos de carbono. Las reacciones productoras de hidrógeno son:



5 ("CH₂" representa hidrocarburos superiores al metano, por ejemplo, hidrocarburos normalmente gaseosos e hidrocarburos normalmente líquidos con puntos de ebullición de hasta 200 °C). Las reacciones análogas con dióxido de carbono pueden llevarse a cabo por separado o por la reacción del vapor.

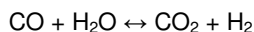


10

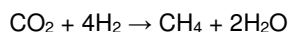
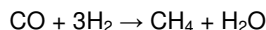


15 Estas reacciones son fuertemente endotérmicas y el proceso es especialmente adecuado cuando se llevan a cabo con calentamiento externo como en el reformado al vapor tubular. Alternativamente el calor puede suministrarse mediante calentamiento de los reactivos y el paso de vapor sobre el catalizador en un lecho adiabático o en un proceso híbrido en el cual el oxígeno es un reactivo, de manera que el calor que se desprende en la oxidación sea absorbido por las reacciones endotérmicas. El proceso híbrido puede aplicarse al producto del proceso tubular o adiabático, es decir, en "reformado secundario" o a materia prima fresca ("oxidación catalítica parcial" o "reformado autotérmico"). Habitualmente, estas reacciones van acompañadas por una reacción de desplazamiento agua-gas:

20



25 Si el hidrocarburo inicial es "CH₂" y la temperatura es relativamente baja, también puede producirse la reacción de metanación (exotérmica).



30

35 Sin embargo, el proceso de reformado al vapor se realiza preferiblemente en condiciones endotérmicas netas y el gas que contiene hidrógeno producido contiene al menos 30 % v/v de hidrógeno en base seca. Preferiblemente contiene menos de 30, especialmente menos de 10 % v/v de metano en base seca. Para la producción de gas de síntesis que contiene hidrógeno, la temperatura de salida es preferiblemente al menos 600 °C para garantizar un bajo contenido de metano. Si bien la temperatura está generalmente en el intervalo de 750-900 °C, cuando se prepara gas de síntesis para la producción de amoníaco o metanol, puede incluso alcanzar 1100 °C para la producción de gas reductor metalúrgico, o disminuir hasta 700 °C para la producción de gas ciudad. Para el proceso híbrido que usa oxígeno, la temperatura puede incluso alcanzar los 1300 °C en la zona más caliente del lecho del catalizador.

40

45 En el prerreformado, una mezcla de hidrocarburo/vapor se somete a una etapa de reformado adiabático con vapor a baja temperatura. En dicho proceso, la mezcla de hidrocarburo/vapor se calienta, típicamente a una temperatura en el intervalo de 400-650 °C y a continuación se hace pasar adiabáticamente a través de un lecho fijo de un catalizador en forma de partículas adecuado, usualmente, un catalizador que tiene un alto contenido de níquel, por ejemplo, mayor que 40 % en peso. Los catalizadores pueden ser cilindros simples o tener una forma lobulada con múltiples orificios. Los catalizadores de prerreformado se proporcionan típicamente en una forma prerreducida y pasivada, aunque también puede instalarse el catalizador de óxido. Durante dicha etapa de reformado adiabático a baja temperatura, cualquier hidrocarburo superior al metano reacciona con vapor sobre la superficie del catalizador para producir una mezcla de metano, óxidos de carbono e hidrógeno. El uso de dicha etapa de reformado adiabático, normalmente denominada prerreformado, es deseable para garantizar que la alimentación al reformador de vapor no contenga hidrocarburos superiores al metano y que también contenga una cantidad significativa de hidrógeno. Esto es deseable para minimizar el riesgo de formación de carbono sobre el catalizador en el reformador de vapor corriente abajo.

50

55 En los procesos de reformado al vapor, la presión está típicamente en el intervalo de 1-50 bares abs. pero se proponen presiones de hasta 120 bares abs. Normalmente, se usa un exceso de vapor y/o dióxido de carbono, especialmente en el intervalo de 1,5 a 6, por ejemplo, de 2,5 a 5 moles de vapor o dióxido de carbono por átomo gramo de carbono en el hidrocarburo inicial.

60 Cuando el catalizador se va a usar en metanación, para eliminar concentraciones bajas de CO y CO₂ (0,1-0,5 % en vol) de un gas que contiene hidrógeno, el gas que contiene hidrógeno se hace pasar típicamente a través de un lecho fijo en forma de partículas de un catalizador que contiene níquel a una temperatura en el intervalo de 230-450 °C y presiones de hasta aproximadamente 50 bares abs o mayores hasta aproximadamente 250 bares abs. A diferencia del reformado al vapor, el catalizador son preferiblemente gránulos cilíndricos simples sin orificios pasantes, aunque si se desea se pueden utilizar dichos gránulos. Los diámetros típicos de las microesferas están en el intervalo de 2,5-6 mm, con longitudes en el mismo intervalo. Los catalizadores pueden proporcionarse en forma de óxido o en forma prerreducida y pasivada.

65

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos y Figuras 1. La Figura 1 es una imagen EPMA de una sección transversal de un gránulo de catalizador cilíndrico preparado según la presente invención que ilustra una capa de cáscara de huevo de óxido de níquel.

Ejemplo 1. Preparación de un catalizador (no según la invención)

Se combinó cemento de aluminato cálcico con trihidrato de alúmina y cal para obtener una mezcla con una relación Ca:Al de 10:43. Se añadió grafito (4 % en peso), y la mezcla resultante se granuló mediante el uso de una máquina hidráulica de formación de comprimidos para obtener cilindros de 5,4 mm de diámetro y 5,4 mm de longitud. Los gránulos se sometieron a curado con agua y calcinación para obtener un soporte conformado calcinado. Los gránulos se impregnaron con acetato de Ni ($\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 0,851 M durante 20 minutos a 70 °C. Después de esto, el precursor de Ni se descompuso calcinando los soportes impregnados a 290 °C durante 4 horas al aire. La impregnación y la calcinación se repitieron dos veces más. El contenido de Ni del catalizador final fue 4,37 % en peso.

Los gránulos de catalizador resultantes tuvieron un enriquecimiento evidente de la superficie en Ni (como NiO) sobre la superficie del soporte sin Ni en el centro del gránulo. La capa de cáscara de huevo tuvo un espesor de aproximadamente 0,75 mm, según se determina por electron probe microanalysis (microanálisis con sonda electrónica - EPMA). El análisis EPMA se realizó de la siguiente manera: se preparó una sección de montura pulida de la muestra mediante resina montando el gránulo en resina epoxi, trituración y pulido, acabando con pulido de sílice. La cara pulida se revistió con carbono al vacío. Las mediciones se tomaron usando un microanalizador de sonda de electrones Jeol JXA-8500F con espectrómetros dispersivos a cinco longitudes de onda y un detector SDD (silicon drift diode - diodo de deriva de silicio) EDX. Se usó una corriente de haz de 200 nA con una tensión de aceleración de 20 kV. Los puntos se tomaron cada 8 µm durante un tiempo de 50 ms. La imagen de EPMA se representa en la Figura 1.

Este experimento se repitió con el mismo material de soporte de aluminato cálcico pero se conformó en gránulos cilíndricos más pequeños (3,3 mm x 3,3 mm) usando una prensa rotatoria para comprimidos. Se observó enriquecimiento de la cáscara de huevo en la superficie de los gránulos con NiO con impregnación a 50 °C y a 70 °C. El espesor de la capa de cáscara de huevo determinada mediante microscopía óptica en gránulos seccionados fue de aproximadamente 0,40 mm a 50 °C y de aproximadamente 0,20 mm a 70 °C. En ambos casos, el centro de las microesferas no parecía contener nada de NiO. Cuando el experimento se repitió con impregnación a 20-25 °C, no se observó enriquecimiento en superficie y el NiO quedó distribuido por la totalidad de los gránulos.

Los gránulos de 3,3 mm x 3,3 mm impregnados a 70 °C tenían los siguientes contenidos de Ni.

Impregnación	Carga de Ni (% en peso) Medido con XRF (a temperatura ambiente después de calentar los gránulos hasta 700 °C)
1	2,3
2	4,3
3	5,3

El producto de la 3ª impregnación y calcinación se denominó catalizador 1A.

Ejemplo 2 (Ejemplos comparativos usando nitrato de Ni)

a) Impregnación con nitrato de Ni a 50 °C. Los gránulos de soporte de aluminato cálcico calcinados de 3,3 mm x 3,3 mm del Ejemplo 1 se impregnaron con nitrato de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0,851 M durante 20 minutos a 50 °C. Después de esto, el precursor de Ni se descompuso por calcinación de los soportes impregnados a 290 °C durante 4 horas al aire. A diferencia del experimento correspondiente con acetato de Ni, no se observó enriquecimiento de cáscara de huevo de la superficie del gránulo con NiO y el NiO quedó distribuido por la totalidad del gránulo.

b) Impregnación con de nitrato de Ni a 70 °C Los gránulos de soporte de aluminato cálcico calcinados de 3,3 mm x 3,3 mm del Ejemplo 1 se impregnaron con nitrato de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 3,41 M durante 5 minutos a 70 °C. A continuación, los gránulos impregnados se retiraron y se dejaron drenar durante 10 minutos y se secaron a 110 °C durante 6 horas. A continuación, los gránulos impregnados secos se calentaron a 100 °C/hora hasta 650 °C y, a continuación, se mantuvieron a 650 °C durante 6 horas para convertir el nitrato de níquel en óxido de níquel. El procedimiento de impregnación, secado y calcinación se repitió dos veces más en las gránulos que contenían óxido de níquel. El contenido de NiO de este material después de la calcinación final fue de aproximadamente 16,5 % en peso. No se observó enriquecimiento en superficie tipo cáscara de huevo en la

superficie de los gránulos y el NiO quedó distribuido por la totalidad del gránulo. Este material comparativo se denominó catalizador 2A.

Ejemplo 3. Ensayo

- 5 Los catalizadores 1A y 2A se probaron en un reformador de vapor a escala de laboratorio con un diámetro interno del tubo reformador de 2,54 cm (1 pulgada). Los catalizadores se diluyeron con obleas de alúmina fundida (fracción de tamiz 3,35 mm - 4,74 mm) y se redujeron con usando H₂ al 50 % en volumen en N₂ a 600 °C durante 2 horas. Después de la reducción del catalizador, se evaluó el comportamiento del catalizador a una temperatura de 750 °C.
- 10 El gas de alimentación fue gas natural mezclado con vapor a una relación vapor:carbono de 3.0:1. La composición del gas de salida se analizó por cromatografía de gases. Después de 40 h en condiciones de proceso normales, el catalizador 1A tuvo un rendimiento (conversión de etano) mayor que 2A (64,07 % de conversión en comparación con 63.20 % de conversión). Por lo tanto, el catalizador de la presente invención ofrece una actividad mejorada comparada con el catalizador convencional preparado a partir de nitrato de Ni, a pesar de su contenido de Ni
- 15 considerablemente menor.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador en cáscara de huevo que comprende óxido de níquel soportado sobre un soporte calcinado que comprende un aluminato metálico distinto del aluminato calcinado, en donde el soporte calcinado está en forma de un gránulo conformado, extrudido o de pastilla que tiene una longitud, anchura y altura en el intervalo de 3-50 mm y en donde el óxido de níquel no está uniformemente distribuido dentro del soporte del catalizador sino que está concentrado en la superficie en forma de una capa de espesor $\leq 1000\text{ }\mu\text{m}$, en donde el catalizador en cáscara de huevo se obtiene (i) impregnando un soporte calcinado que comprende un aluminato metálico con una solución que comprende acetato de níquel a una temperatura $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y secando el soporte impregnado, (ii) calcinando el soporte impregnado seco, para formar óxido de níquel sobre la superficie del soporte y (iii) opcionalmente repitiendo las etapas (i) y (ii) sobre el soporte recubierto con óxido de níquel.
2. Un catalizador en cáscara de huevo según la reivindicación 1, en donde el aluminato metálico se selecciona de aluminato magnésico y aluminato de níquel.
3. Un catalizador en cáscara de huevo según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el soporte comprende además un óxido alcalino.
4. Un catalizador en cáscara de huevo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el soporte tiene la forma de un gránulo cilíndrico que tiene entre 1 y 12 orificios que se extienden a su través y opcionalmente entre 2 y 20 canales o lóbulos.
5. Un catalizador en cáscara de huevo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de óxido de níquel del catalizador está en el intervalo de 2 a 25 % en peso.
6. Un catalizador en cáscara de huevo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el soporte recubierto con óxido metálico comprende además uno o más compuestos promotores.
7. Un catalizador en cáscara de huevo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el óxido de níquel se ha reducido a forma elemental.
8. Un catalizador en cáscara de huevo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el óxido de níquel en el catalizador de óxido se ha reducido a forma elemental y el níquel elemental recubierto con una capa de pasivación de óxido.

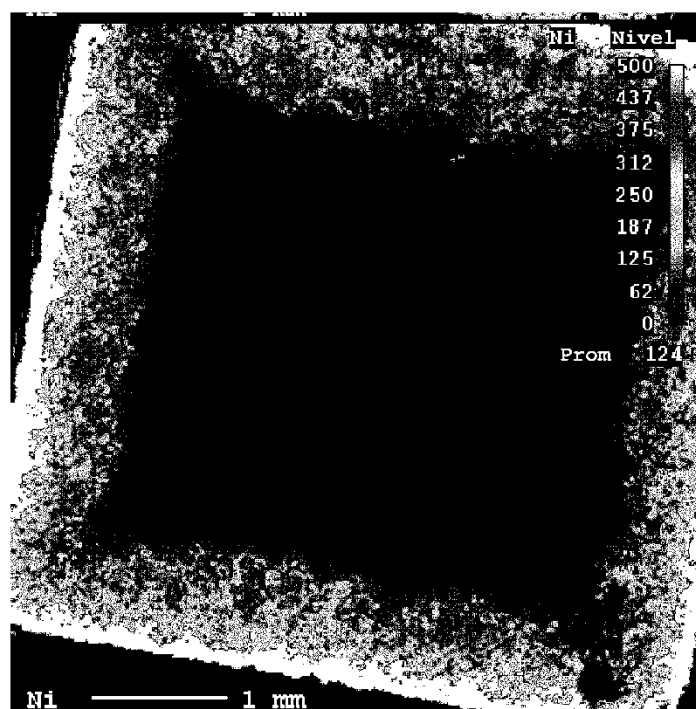


Figura 1