



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 051**

51 Int. Cl.:
B01J 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07815005 .9**

96 Fecha de presentación : **26.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2081683**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de catalizadores bi-metálicos que tienen una exposición de la cara cristalina controlada.**

30 Prioridad: **29.09.2006 US 537462**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2011

73 Titular/es:
HEADWATERS TECHNOLOGY INNOVATION L.L.C.
1501 New York Avenue
Lawrenceville, New Jersey 08648, US

72 Inventor/es: **Zhou, Zhenhua;**
Wu, Zhihua;
Zhang, Cheng y
Zhou, Bing

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 051 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).

DESCRIPCION

Procedimientos de fabricación de catalizadores bi-metálicos que tienen una exposición de la cara cristalina controlada.

5 La presente invención se refiere de manera general a catalizadores soportados y a procedimientos para la obtención y uso de dichos catalizadores (por ejemplo, en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno). Más particularmente, la presente invención se refiere a la fabricación de catalizadores bi-metálicos que tienen una exposición de la cara cristalina controlada.

2. La tecnología relacionada

10 Los catalizadores de metales de transición (por ejemplo, de metal noble) juegan un papel muy importante en numerosos procedimientos químicos industriales, incluyendo la fabricación de productos farmacéuticos, refinado de petróleo, y síntesis química, entre otros. Las presiones de los costes y la necesidad de vías de síntesis mejoradas han conducido a una mejora continua en el rendimiento de los catalizadores.

15 Los catalizadores de metales de transición son, típicamente, pequeñas partículas o cristalitas de metal. Puesto que el rendimiento del catalizador se incrementa, generalmente, con la disminución del tamaño de la partícula, se han realizado grandes esfuerzos para obtener catalizadores en partículas con tamaños de partícula muy pequeños. Recientemente, se han logrado para algunos catalizadores tamaños de partículas menores de 10 nm.

20 Aunque el tamaño de partícula es importante para el rendimiento del catalizador, existen otros muchos factores que afectan al rendimiento del catalizador. Una característica importante del rendimiento de los catalizadores de partícula es la selectividad. Muchos catalizadores de partícula son inherentemente capaces de catalizar más de una reacción para una mezcla de reacción dada. En la mayoría de los casos, únicamente se desea un solo producto y cualquier otro producto de reacción son sub-productos que reducen el rendimiento del procedimiento de fabricación. Además de reducir el rendimiento, los sub-productos pueden igualmente incrementar el costo de aislamiento o de concentración del producto deseado.

25 En muchos casos, las diferentes reacciones están catalizadas por sitios activos diferentes sobre la partícula de catalizador. La catálisis con un catalizador de partículas se logra cuando los reactantes se unen con los átomos del catalizador situados junto a la superficie de la partícula. La disposición de los átomos expuestos puede determinar las propiedades catalíticas del catalizador. Mientras que una exposición de la cara cristalina puede catalizar una reacción deseada, otra exposición de la cara cristalina puede catalizar una reacción no deseada.

30 Los catalizadores usados para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno ejemplifican los catalizadores en los cuales la selectividad está grandemente afectada por la exposición de la cara cristalina. La síntesis directa de peróxido de hidrógeno se lleva a cabo actualmente usando partículas de paladio y platino dispersadas sobre un material de soporte. Las superficies del catalizador que tienen una exposición de la cara cristalina de tipo (110) favorecen la formación de peróxido de hidrógeno, en tanto que las superficies del catalizador con una exposición de la cara cristalina de tipo (111) favorecen la formación de agua, lo cual está termodinámicamente favorecido sobre el peróxido de hidrógeno menos estable. En consecuencia, las partículas de catalizador predominantemente con exposición de la cara cristalina de tipo (110), son las preferidas para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno.

35 Recientemente, se han desarrollado técnicas de fabricación que permiten la formación de partículas de catalizadores con una exposición de la cara cristalina controlada. En las Patentes de EE.UU. Nos. 7.045.479 y 7.011.807 se divulgan ejemplos de nanocatalizadores soportados. Estas partículas de catalizadores pueden fabricarse usando un agente de control orgánico. Las moléculas del agente de control reaccionan con átomos del catalizador en solución para formar complejos organometálicos. A continuación, los átomos acomplejados se dejan o inducen a que formen partículas. Al formarse las partículas, las moléculas del agente de control influyen en la exposición de la cara cristalina. Las partículas formadas usando este procedimiento muestran mejoras dramáticas en cuanto a selectividad, tamaño de partícula reducido, y estabilidad mejorada de la partícula.

45 Aunque estas recientes mejoras en el rendimiento de la catálisis han sido substanciales, existe aún una necesidad de mejorar la selectividad. En particular, existe una necesidad de mejorar la selectividad de catalizadores bi-metálicos. Frecuentemente, es esencial incluir más de un metal en un catalizador de partículas. El fin o ventaja de la inclusión de más de un metal difiere entre catalizadores, pero en muchos casos, el segundo metal se suministra para potenciar la velocidad de reacción, mejorar la selectividad, y/o prevenir el envenenamiento del catalizador. Sin embargo, el control de la exposición de la cara cristalina para los catalizadores bi-metálicos puede ser más difícil que para un metal puro, debido a las interacciones entre los átomos de los diferentes catalizadores.

Breve resumen de la invención

55 La presente invención está dirigida a un procedimiento mejorado para la fabricación de un catalizador bi-metálico que usa un agente de control para producir nanopartículas que tienen una exposición de la cara cristalina controlada. Las partículas de nanocatalizador bi-metálico se fabrican en un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, las partículas de nanocatalizador se fabrican usando el agente de control un primer tipo de átomos de metal

(es decir, las "átomos de metal primario"). Los átomos de metal primario y el agente de control se han reaccionar para formar átomos de metal acomplejado. A continuación, los átomos de metal acomplejado se dejan o se inducen a que formen nanopartículas. Las nanopartículas formadas en la primera etapa usando el agente de control tienen una exposición de la cara cristalina deseada.

5 En una segunda etapa, se deposita sobre la superficie de las nanopartículas de metal primario, un segundo tipo de átomos de metal (es decir, los "átomos de metal secundario"). La deposición de los átomos de metal secundario se lleva a cabo después de la formación de las nanopartículas de metal primario, de manera tal que la exposición de la cara cristalina de las nanopartículas de metal primario está ya previamente determinada. De manera inesperada, se ha encontrado que la deposición de los átomos de metal secundario después de la formación de las nanopartículas a partir de los átomos de metal primario, conduce a una selectividad del catalizador mejorada.

10 En una realización a modo de ejemplo, la deposición de los átomos de catalizador secundario se lleva a cabo bajo condiciones que permiten el crecimiento epitaxial de los átomos secundarios sobre los átomos del catalizador primario. La exposición de la cara cristalina deseada de las partículas del nanocatalizador puede mantenerse en la segunda etapa del procedimiento mediante el uso de las nanopartículas de metal primario como un molde para el crecimiento del cristal del metal secundario. En una realización a modo de ejemplo, no se agrega agente de control adicional a los átomos del catalizador secundario, puesto que los cristallitos del metal primario sirven como molde para el crecimiento del metal secundario.

15 La presente invención incluye procedimientos para la fabricación de nanocatalizadores para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno y procedimientos para la fabricación de peróxido de hidrógeno usando los nanocatalizadores. En una realización a modo de ejemplo, los nanocatalizadores para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno comprenden una nanopartícula de metal primario a base de paladio, en la cual el paladio tiene una exposición de la cara cristalina del tipo (110).

20 Las nanopartículas de paladio se fabrican usando polímeros orgánicos de cadena recta (por ejemplo, ácido poliacrílico) como el agente de control. Los átomos de paladio acomplejados se reducen en solución para formar nanopartículas de paladio coloidal que tiene una exposición de la cara cristalina de tipo (110). En una realización a modo de ejemplo, la reducción se lleva a cabo usando hidrógeno.

25 Una vez formadas las nanopartículas de paladio, la mezcla se purga para eliminar el hidrógeno libre. A continuación, se mezcla una solución de Pt, Au, Rh, o Ag, o cualquier combinación de estos, con las nanopartículas de Pd coloidal. El metal o metales secundarios se depositan sobre la superficie de las nanopartículas de Pd. En una realización a modo de ejemplo, el hidrógeno unido al Pd reduce el metal secundario conforme el metal secundario se une a la superficie de las nanopartículas. La reducción secuencial asegura la nanoestructura específica de partículas de metal. Finalmente, las partículas bimetálicas se soportan sobre un soporte en forma de polvo, gránulo, esférico o extruido.

30 Los catalizadores fabricados de acuerdo con la presente invención, pueden usarse de manera ventajosa en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno. Los catalizadores de síntesis directa pueden proporcionar mejor productividad de H_2O_2 y selectividad de H_2O_2 para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno comparada con los catalizadores de peróxido de hidrógeno de síntesis directa existentes. La superficie de metal exterior rica en Pd proporciona excelente resistencia a la lixiviación del metal. Puesto que el metal secundario está depositado de manera selectiva sobre la superficie de las nanopartículas, la cantidad de metal secundario puede reducirse al tiempo que se logra el mismo o superior rendimiento del catalizador, reduciéndose, de esta forma, los costes asociados con el metal secundario.

35 Estas y otras ventajas y características de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas, tal como se establecen en la presente invención más adelante.

Descripción detallada de ejemplos de realizaciones

I. Introducción y definiciones

40 La presente invención está dirigida a la fabricación de nuevos catalizadores bi-metálicos soportados. Los nuevos catalizadores se fabrican en un procedimiento de dos etapas, en el cual se forma un coloide metal primario usando un agente de control orgánico en una primera etapa. En una segunda etapa posterior, se deposita un metal secundario sobre el metal primario para obtener una partícula de nanocatalizador bi-metálico. La deposición del metal secundario se lleva a cabo después de la exposición de la cara cristalina de las partículas del metal primario ha sido determinada por el agente de control. Los procedimientos de la presente invención pueden usarse para la fabricación de catalizadores para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Los catalizadores para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno fabricados de acuerdo con la presente invención, han mostrado selectividad y productividad mejoradas para la formación de peróxido de hidrógeno.

55 El término "cara cristalina" se refiere a la capa superior o exterior de los átomos del catalizador activo dentro de un cristal de catalizador. Los términos "exposición de la cara cristalina" y "exhibición de la cara cristalina" se refieren a la

disposición específica de los átomos del catalizador dentro de una cara cristalina particular (por ejemplo, exposiciones de caras cristalinas de bajo índice (100), (110), y (111)).

5 Tal como se expone más adelante con referencia al procedimiento de fabricación de los catalizadores de la presente invención, la solución del agente de control y opcionalmente el control del material soporte que forma la cara del cristalito del catalizador está predominantemente expuesta. Los ejemplos de caras cristalinas de bajo índice que pueden ser expuestas de manera controlable incluyen la cara cristalina (110) de la red cristalina cúbica centrada en la cara (FCC), la cara cristalina (110) de las redes cristalinas empaquetadas cerradas hexagonales (HCP), la cara cristalina (101), (122), o (120) de una red cristalina HCP, y la cara cristalina (112), (122) o (123) de una red cristalina cúbica entrada en el cuerpo (BCC). Las exposiciones de caras cristalinas anteriores tienen, todas ellas, una estructura de coordinación en la que cada átomo de superficie activo está coordinado únicamente con otros dos átomos de superficie activos. Para los fines de la presente invención, estas estructuras de coordinación se denominan de manera colectiva como una exposición de cara cristalina de "tipo (110)". Se ha encontrado que una exposición de cara cristalina predominantemente de tipo (110), es ventajosa para la fabricación de peróxido de hidrógeno.

15 Igualmente, puede seleccionarse un agente de control para inducir la formación de otros tipos de estructuras de coordinación. Por ejemplo, la cara cristalina (111) de la red cristalina FCC tiene átomos de superficie activos con seis átomos de superficie próximos (es decir, coordinados). Otros tipos de redes cristalinas tienen exposiciones de caras cristalinas con este tipo de estructura de coordinación. Para los fines de la presente invención, estas estructuras de coordinación se denominan de manera colectiva como exposición de cara cristalina de "tipo (111)".

20 En todas las designaciones de la cara cristalina anteriores, debe darse por entendido por los expertos en la técnica que cada cara cristalina nombrada tiene muchas designaciones del índice Miller alternativas, cada una de las cuales son equivalentes a la enumeradas anteriormente (por ejemplo, las caras cristalinas (101) y (011) de la red FCC son equivalentes a la cara cristalina (110)). Todas las designaciones de caras cristalinas no nombradas pero equivalentes, se entiende que están incluidas dentro de las definiciones de una exposición de cara cristalina de "tipo (111)" o de "tipo (110)".

25 Al menos teóricamente, no es esencial para los átomos catalíticamente activos el formar un cristal de catalizador *per se*, únicamente que una parte preponderante de la capa superior o exterior de átomos en las partículas del catalizador unidos al soporte tenga la estructura de coordinación deseada. Puede ser posible obtener una reacción de especificidad incrementada independientemente de si los átomos están alineados en forma de líneas rectas, en una formación en zig-zag, o en filas menos ordenadas sin una forma uniforme, siempre y cuando que se logre la estructura de coordinación deseada.

30 De acuerdo con una realización, al menos aproximadamente el 50% de los átomos activos catalíticamente en las partículas del nanocatalizador tendrán de manera ventajosa la exposición de la cara cristalina seleccionada (es decir, estructura de coordinación). Más preferiblemente, al menos aproximadamente el 70%, incluso más preferiblemente aproximadamente el 90%, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95% de los átomos de superficie activos tendrán la exposición de la cara cristalina seleccionada. Teóricamente, la selectividad de la reacción debería esperarse que fuera máxima en el caso en el que el 100% de los átomos de superficie activos tengan la exposición de la cara cristalina deseada.

El término "bi-metálico" se refiere a partículas con dos o más componentes metálicos.

40 El término "metal de transición" incluye metales de transición básicos, metales nobles, y los "metales de tierras raras" de los denominados "metales de transición internos" (es decir, metales del bloque f).

El término "tamaño de partícula" se refiere al tamaño de partícula promedio y "nanopartícula" se refiere a una partícula que tiene un tamaño de partícula de entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 1000 nm.

II. Componentes usados para la obtención de coloides que contienen metales y catalizadores soportados

A. Iones metálicos

45 Cualquier metal o grupo de metales que pueda reaccionar para formar un complejo con las moléculas del agente de control orgánico, puede usarse para formar los coloides de metal primario de acuerdo con la presente invención. En una realización preferida, el metal primario es un metal de transición. Los metales de transición incluyen metales de transición básicos, metales nobles, y metales de tierras raras.

50 Los ejemplos de metales de transición básicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, molibdeno, estaño, antimonio, tungsteno, y similares. Estos pueden usarse solos, en diversas combinaciones entre sí, o en combinaciones con otros elementos.

Los ejemplos de metales nobles, también denominados como metales del grupo del platino, incluyen platino, paladio, indio, oro, osmio, rutenio, rodio, renio, y similares. Estos pueden usarse solos, en diversas combinaciones entre sí, o en combinaciones con otros elementos.

Los ejemplos de metales de tierras raras incluyen, pero sin limitarse a ellos, lantano y cerio. Estos pueden usarse solos, en diversas combinaciones entre sí, o en combinaciones con otros elementos.

5 El metal secundario puede ser cualquier metal o grupo de metales que pueda depositarse sobre las partículas coloidales del metal primario. Los ejemplos de metales adecuados para uso como un metal secundario incluyen los metales de transición mencionados anteriormente para uso como un metal primario. Sin embargo, el metal o metales secundarios deberían ser diferentes del metal o metales primarios en al menos un elemento.

Opcionalmente, los metales de no transición pueden igualmente incluirse como promotores o modificadores. Los metales de no transición adecuados incluyen metales alcalinos, y metales alcalinotérreos, tales como sodio, potasio, magnesio, calcio, etc., y no metales tales como fósforo, azufre, oxígeno, y haluros.

10 **B. Agentes de control orgánicos y moléculas de agente de control orgánicos**

El agente de control orgánico, también denominado como un agente de control o un agente orgánico, se selecciona con el fin de promover la formación de partículas de nanocatalizador que tengan una exposición de la cara cristalina deseada. Las moléculas del agente de control reaccionan con los iones metálicos para formar ligandos acomplejados con los iones metálicos. Durante la formación de las partículas metálicas, el agente de control puede influir en la
15 disposición y unión de los átomos metálicos, induciendo, de esta forma, la formación de partículas con una exposición de la cara cristalina particular (por ejemplo, de tipo (110) o de tipo (111)).

Los agentes de control adecuados para la unión de iones metálicos incluyen una diversidad de pequeñas moléculas orgánicas, polímeros y oligómeros. El agente de control reacciona y se une con los iones metálicos disueltos o dispersados dentro de un disolvente o vehículo apropiado. La unión puede producirse a través de diversos mecanismos adecuados, incluyendo la unión iónica, la unión covalente, la interacción/unión de Van der Waals, unión de par de
20 electrones de ión, o unión de hidrógeno.

Para mejorar la unión entre las moléculas del agente de control y los iones metálicos, las moléculas del agente de control incluyen uno o más grupos funcionales apropiados. En una realización, los grupos funcionales comprenden un átomo de carbono unido a al menos un átomo rico en electrones que es más electronegativo que el átomo de
25 carbono y que es capaz de donar uno o más electrones con el fin de formar una unión o atracción con un ión metálico. Los agentes de control preferidos incluyen grupos funcionales que tienen o bien una carga o bien uno o más pares de electrones de iones que pueden usarse para acomplejarse a un ión metálico. Estos grupos funcionales permiten que el agente de control tenga una fuerte interacción de unión con los iones metálicos.

En una realización a modo de ejemplo, los grupos funcionales del agente de control comprenden uno o más elementos seleccionados entre el grupo de un hidroxilo, un carboxilo, un carbonilo, una amina, una amida, un nitrilo, un nitrógeno con un par de electrones de iones libres, un aminoácido, un tiol, un ácido sulfónico, un haluro de sulfonilo, y un haluro de acilo. El agente de control puede ser monofuncional, bifuncional, o polifuncional.

Los ejemplos de agentes de control monofuncionales adecuados incluyen ácido carboxílicos tales como ácido fórmico y ácido acético. Los agentes bifuncionales útiles incluyen diácidos tales como ácido oxálico, ácido málico, ácido malónico, ácido maléico, ácido succínico, y similares; dialcoholes tales como etileno glicol, propileno glicol, 1,3-propanodiol, y similares; hidroxí ácidos tales como ácido glicólico, ácido láctico, y similares. Los agentes de control polifuncionales útiles incluyen azúcares tal como glucosa, ácidos carboxílicos polifuncionales tales como ácido cítrico, EDTA, pectinas, celulosa, y similares. Otros agentes de control útiles incluyen etanolamina, mercaptoetanol, 2-mercaptoacetato, aminoácidos, tal como glicina, y ácidos sulfónicos, tales como alcohol sulfobencílico, ácido sulfobencílico, sulfobencil tiol, y sulfobencil amina. El agente de control puede incluir incluso un componente inorgánico (por ejemplo, a base de silicio).

Los polímeros y oligómeros adecuados dentro del ámbito de la invención, incluyen, pero sin limitarse a ellos, poliacrilatos, polivinilbenzoatos, polivinil sulfato, polivinil sulfonatos incluyendo estireno sulfonado, polibisfenol carbonatos, polibenzimidizoles, polipiridina, tereftalato de polietileno sulfonado. Otros polímeros adecuados incluyen alcohol polivinílico, polietileno glicol, polipropileno glicol, y similares.

Dependiendo de la estabilidad deseada de las partículas del nanocatalizador sobre el material de soporte, el agente de control puede seleccionarse para unirse (por ejemplo, unido covalentemente) con el material de soporte con el fin de anclar o sujetar las partículas y/o átomos del nanocatalizador al material de soporte. Aunque el agente de control tiene la capacidad para inhibir la aglomeración de las partículas del nanocatalizador en la ausencia de anclaje, la unión química de las partículas del nanocatalizador al material de soporte a través de un ligando es un mecanismo eficaz para prevenir la aglomeración.

Los grupos funcionales adecuados para la unión con el soporte son los mismos tipos de grupos funcionales que los adecuados para la unión a los iones metálicos. Sin embargo, las moléculas del agente de control puede tener grupos funcionales diferentes para unión al soporte e igualmente para unión a los iones metálicos.

55

C. Disolventes y modificadores químicos

Los iones metálicos se preparan en una solución que pueda aplicarse a un material de soporte del catalizador. La solución puede contener diversos disolventes, incluyendo agua y disolventes orgánicos. Los disolventes participan en la formación del catalizador proporcionando una solución para la interacción de los iones metálicos y las moléculas del agente de control. Los disolventes adecuados incluyen agua, metanol, etanol, n-propanol, alcohol isopropílico, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, etileno glicol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, cloruro de metileno, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

Igualmente, pueden incluirse otros modificadores químicos en la mezcla líquida. Por ejemplo, pueden agregarse ácidos o bases para ajustar el pH de la mezcla. Así mismo, es posible agregar ácidos y bases en forma de un material sólido. Por ejemplo, pueden usarse resinas de intercambio de iones que tengan grupos funcionales ácidos o básicos. El material sólido puede separarse fácilmente del coloide final usando técnicas simples tales como centrifugación y filtración. Pueden agregarse tensioactivos para ajustar la tensión superficial de la mezcla, o para estabilizar las nanopartículas.

D. Agente de reducción

Puede usarse un agente de reducción para reducir los iones metálicos acomplejados a un estado de oxidación más bajo. En algunos casos, la reducción de los átomos metálicos induce la formación de las nanopartículas. Puede usarse cualquier compuesto capaz de reducción de los iones metálicos. En una realización preferida, el agente de reducción es hidrógeno. Otros agentes de reducción adecuados incluyen moléculas orgánicas pequeñas tales como formaldehído, ácido fórmico, metanol, etileno, e hidruros tales como hidruro de aluminio y litio y borohidruro sódico.

E. Materiales de soporte

Las partículas de nanocatalizador se depositan y/o forman sobre un material de soporte. El soporte puede ser orgánico o inorgánico. Puede ser químicamente inerte, o puede servir para una función catalítica complementaria al nanocatalizador. El soporte puede ser de una diversidad de formas físicas. Puede ser poroso o no poroso. Puede tener una estructura tridimensional, tal como un polvo, gránulo, comprimido, o extrudado. El soporte puede tener una estructura bidimensional tal como una película, membrana, o recubrimiento. Puede tener una estructura unidimensional tal como una fibra estrecha.

Una clase de materiales de soporte incluye materiales inorgánicos, porosos, tales como alúmina, sílice, óxido de titanio, kieselguhr, tierra de diatomeas, bentonita, arcilla, óxido de circonio, magnesita, óxidos metálicos, zeolitas, y carbonato cálcico. Otra clase útil de soportes incluye materiales a base de carbono, tales como negro de humo, carbón activado, grafito, carbono fluorado, y similares. Otros soportes incluyen polímeros y otros sólidos inorgánicos, metales, y aleaciones metálicas.

En una realización a modo de ejemplo, el material de soporte se trata con un ácido mineral fuerte tal como ácido sulfúrico o nítrico. La sulfonación y/o nitración del material de soporte puede facilitar la unión del agente de control al material de soporte y/o reducir la lixiviación.

III. Procedimientos de obtención del catalizador soportado

Los ejemplos de procedimientos para la fabricación de partículas de nanocatalizador de acuerdo con la invención, pueden ser resumirse de una manera amplia tal como sigue. En primer lugar, se seleccionan uno o más tipos de átomos de metal primario y uno o más tipos de agente de control. En segundo lugar, los átomos de metal primario y el agente de control se hacen reaccionar o se combinan entre sí para formar un precursor del catalizador que tiene átomos de metal acomplejados. En tercer lugar, los átomos de metal primario acomplejados se dejan o se inducen a que formen partículas de nanocatalizador. Si se usa un agente de reducción para formar las nanopartículas, todo el agente de reducción remanente libre puede purgarse o eliminarse de cualquier otra forma una vez que se ha completado la formación de la partícula o coloide. En cuarto lugar, se depositan los átomos de metal secundario sobre las nanopartículas para formar un catalizador bi-metálico. A continuación, las partículas del catalizador bi-metálico son soportadas sobre un material de soporte (salvo que las nanopartículas de material primario se hayan formado en la presencia del soporte, en cuyo caso, las partículas se han formado o depositado ya sobre el material de soporte).

A. Formación de una composición del precursor

Generalmente, un precursor del catalizador se forma disolviendo, en primer lugar, los átomos del catalizador y el agente de control en un disolvente o vehículo apropiado y dejando que los átomos del catalizador se recombinen como complejos metálicos en solución o suspensión. A continuación, los complejos metálicos se dejan o se induce a que formen nanopartículas.

Los átomos del catalizador pueden suministrarse en cualquier forma, con tal de que sean solubles o dispersables en el disolvente o vehículo que se usa para formar el precursor del catalizador. Por ejemplo, los átomos del catalizador pueden suministrarse como sales de metales que son fácilmente solubles en el disolvente o vehículo. Puede ser

ventajoso el usar cloruros y nitratos de metales, puesto que los cloruros y nitratos de metales son típicamente más solubles que otras sales de metales.

Los átomos del catalizador primario pueden agregarse al disolvente o vehículo individualmente o en combinación. Típicamente, los átomos del catalizador primario se agregan en forma de un único metal con el fin de evitar innecesarias interacciones entre diferentes metales. Sin embargo, en algunos casos, puede ser deseable formar una partícula primaria con dos o más metales en los cuales la estructura de coordinación deseada se logra mediante dos o más metales que están acomplejados con moléculas de agente de control. En general, la composición de las nanopartículas de metal primario estará determinada por los tipos de átomos del catalizador agregado a la solución del precursor. En consecuencia, el control de las cantidades de sales de metal agregadas a la solución del precursor proporciona un procedimiento conveniente para controlar las concentraciones relativas de los diferentes tipos de átomos del catalizador.

El agente de control está seleccionado para promover la formación de nanopartículas con una exposición de la cara cristalina deseada. Se ha encontrado que los oligómeros y polímeros de cadena recta tienen una tendencia a formar partículas con una exposición de la cara cristalina de tipo (110) (por ejemplo, ácido poliacrílico no ramificado). Si se desea una exposición de cara cristalina de tipo (111), pueden usarse moléculas orgánicas pequeñas o polímeros altamente ramificados (por ejemplo, ácido glicólico).

En una realización preferida, el agente de control está seleccionado para formar partículas del catalizador con una exposición de la cara cristalina de tipo (110) para la fabricación de peróxido de hidrógeno. Un ejemplo de un agente de control adecuado para la formación de nanopartículas con exposición de la cara cristalina de tipo (110) selectiva, es ácido poliacrílico con un peso molecular de aproximadamente 1200 y un mínimo o nula ramificación.

Aunque la selección del agente de control es típicamente el factor el más significativo para la determinación de la exposición de la cara cristalina, frecuentemente otros factores tienen también un impacto. Por ejemplo, la exposición de la cara cristalina puede estar afectada por la concentración del agente de control, el tipo de disolvente, el tipo y/o la presencia de un material de soporte, y/o las condiciones de reacción.

El agente de control se agrega al disolvente o vehículo de una manera tal que se facilite la asociación del agente de control con los átomos del catalizador, con el fin de formar el precursor del catalizador. Algunos agentes de control pueden ser, por sí mismos, solubles en el disolvente o vehículo. En el caso de agentes de control que incluyen grupos de ácido carboxílico, puede ser ventajoso formar una sal de metal de los ácidos (por ejemplo, una sal de metal alcalino o alcalinotérreo). Por ejemplo, puede proporcionarse ácido poliacrílico como una sal de poliacrilato sódico, el cual es al mismo tiempo fácilmente soluble en sistemas disolventes acuosos y, a la vez, es capaz de reaccionar con sales de metal del catalizador para formar un complejo metal-poliacrilato que puede ser soluble o el cual puede formar una suspensión dentro del disolvente o vehículo.

Además de las características del agente de control, puede ser igualmente ventajoso controlar la relación molar de agente de control con respecto a los átomos del catalizador en una suspensión del catalizador. Una medición más útil es la relación molar entre los grupos funcionales del agente de control y los átomos del catalizador. Por ejemplo, en el caso de un ión de metal divalente serían necesarios dos equivalentes molares de un grupo funcional monovalente para proporcionar la relación estequiométrica teórica. Típicamente, la relación molar de los grupos funcionales del agente de control a los átomos del catalizador está preferiblemente dentro de un intervalo de aproximadamente 0,001:1 hasta aproximadamente 50:1. Para los catalizadores de peróxido de hidrógeno, la relación de manera ventajosa está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 40:1, más preferiblemente dentro de un intervalo de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 35:1, y lo más preferiblemente dentro de un intervalo de aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 30:1.

B. Formación del coloide y/o la nanopartícula de metal primario

Después de haberse acomplejado los átomos de metal, los átomos de metal primario se dejan o se induce a que formen nanopartículas. En algunos casos, las nanopartículas pueden ser cristalinas y/o en una estructura de coordinación final. En otras realizaciones, la formación de partícula puede ser un producto intermedio. En ambos casos, la presencia del agente de control tiene al menos parcialmente controlada la disposición de los átomos en la partícula, de forma tal que la exposición de la cara cristalina es predominantemente del tipo deseado.

En una realización, las nanopartículas se dejan formar simplemente dejando que la composición del precursor se asiente. En esta realización, los componentes en la composición del precursor (por ejemplo, disolvente) pueden servir como un agente de reducción, o de otra forma, para facilitar la formación de las nanopartículas.

En una realización alternativa, puede agregarse un agente de reducción (por ejemplo, hidrógeno) a la composición del precursor para inducir la formación de la partícula o para inducir a que la formación de partículas se produzca más rápidamente. En una realización preferida, después de la reducción, una porción de los átomos o moléculas del agente de reducción permanecen unidas a los átomos de la superficie de las nanopartículas. Estos átomos o moléculas del agente de reducción pueden servir, a continuación, como un agente de reducción para los átomos de metal secundario, los cuales se agregan posteriormente, tal como se describe más adelante. En esta realización, el agente

de reducción libre se elimina preferiblemente de la solución, de manera que la reducción de los átomos secundarios se produce junto a la superficie de las nanopartículas.

En una realización, puede usarse un material de soporte para facilitar la formación de la nanopartícula. En esta realización, se agrega la solución del precursor a un material de soporte y la formación de la partícula se produce en la presencia del material de soporte. En una realización a modo de ejemplo, el agente de control puede unirse al material de soporte antes de la formación de un complejo con los iones metálicos. Este procedimiento es útil cuando la unión del agente de control al soporte es beneficiosa para la formación de la partícula y cuando la presencia del material de soporte no afecta de manera negativa la deposición del metal secundario sobre las nanopartículas del metal primario.

10 **C. Deposición de metal secundario**

Una vez que las nanopartículas de metal primario se han formado lo suficientemente como para la exposición de la cara cristalina controlada esté determinada, los átomos de metal secundario se depositan sobre las nanopartículas de metal primario para formar partículas de nanocatalizador bi-metalico. Los átomos de metal secundario se suministran típicamente en forma de una sal de metal en solución. En una realización preferida, las partículas de nanocatalizador bi-metálico se forman en un coloide, de manera tal que el metal secundario puede depositarse fuera de la solución y sobre la superficie de las nanopartículas de metal primario suspendidas. El agente de reducción residual (por ejemplo, hidrógeno) existente sobre la superficie de las partículas de catalizador primario puede ayudar a la deposición de los átomos de metal secundario en un estado reducido sobre la superficie de las partículas del catalizador primario.

En una realización a modo de ejemplo, las nanopartículas de metal secundario se agregan a las nanopartículas de metal primario sin un agente de control. Preferiblemente, los átomos secundarios se depositan sobre las partículas de metal primario epitaxialmente con el fin de mantener la misma exposición de la cara cristalina que las partículas de metal primario. Las nanopartículas bi-metálicas formadas a partir de la deposición del metal o metales secundarios muestran de manera ventajosa las propiedades catalíticas de los metales primario y secundario, pero tienen la exposición de la cara cristalina de los metales primarios.

25 **D. Soporte y activación de las partículas del nanocatalizador**

Las partículas del nanocatalizador se impregnan o aplican de cualquier otra forma sobre un material de soporte. Dependiendo de la forma física del material de soporte, el procedimiento de puesta en contacto o aplicación del precursor del catalizador al soporte puede llevarse a cabo mediante una diversidad de procedimientos. Por ejemplo, el soporte puede sumergirse o bañarse en una solución o suspensión que comprende un disolvente o vehículo y el precursor del catalizador. Como alternativa, la solución o suspensión puede pulverizarse, verterse, pintarse, o aplicarse de cualquier otro modo al soporte, tal como mediante impregnación de humedad incipiente. Después de esto, el disolvente o vehículo se elimina, opcionalmente en combinación con una etapa de reacción que induce a que el agente de control se una o adhiera químicamente al soporte. Por cualquier camino, el procedimiento suministra un catalizador soportado o una composición de catalizador soportado intermedia.

Las cargas de metal del componente del catalizador sobre el material de soporte pueden variar dependiendo del uso al que se destina el catalizador soportado. En una realización preferida, la carga de metal está entre aproximadamente el 0,01% y aproximadamente el 10% en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente el 0,05% y aproximadamente el 5% en peso. Estas cantidades de carga son útiles, por ejemplo, para catalizadores para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. En muchos casos, puede ser ventajoso tener cargas de metal de al menos aproximadamente el 0,1%.

La funcionalidad ácida del material de soporte de acuerdo con la presente invención se ha encontrado que proporciona un rendimiento del catalizador mejorado a estas cargas de metal.

El uso del agente de control permite la formación de nanopartículas muy pequeñas y uniformes. En general, las partículas de nanocatalizador formadas en la presencia del agente de control son preferiblemente menores de aproximadamente 20 nm de tamaño. En algunos casos, las partículas del nanocatalizador pueden estar atómicamente dispersadas. Las partículas del nanocatalizador tienen, más preferiblemente, un tamaño de partícula promedio menor de aproximadamente 15 nm, y lo más preferiblemente menor de aproximadamente 10 nm.

Si se desea, las nanopartículas del catalizador pueden reducirse para activar el catalizador antes de su uso. Los ejemplos de agentes de reducción adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, hidrógeno, hidruro de aluminio y litio, hidruro sódico, borohidruro sódico, bisulfato sódico, tiosulfato sódico, hidroquinona, metanol, aldehídos, monóxido de carbono, amoníaco, y similares. El hidrógeno es el preferido. El procedimiento de reducción puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 20°C y 600°C.

Finalmente, el catalizador puede procesarse adicionalmente dentro de un producto acabado de tamaño y forma adecuados para un reactor o configuración de procedimiento específicos. Por ejemplo, un polvo puede procesarse, entre otros procedimientos, mediante extrusión, granulación, o criodesecación.

IV. Procedimientos de fabricación de peróxido de hidrógeno

Los catalizadores soportados de la presente invención son particularmente ventajosos para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno. En una realización preferida, los catalizadores que promueven el peróxido de hidrógeno fabricados de acuerdo con la presente invención, incluyen una combinación de paladio y platino. Además, las nanopartículas del catalizador están preferiblemente formadas de manera controlable para que tengan una exposición de la cara cristalina de tipo (110).

Los catalizadores de la presente invención pueden usarse en cualquier tipo de reactor adecuado para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Los reactores adecuados incluyen de lecho fijo, de lecho fluidificado, y reactores de lechada. En una realización preferida, los catalizadores de la presente invención se cargan dentro de un reactor de lecho fijo o de lecho fluidificado para la producción de peróxido de hidrógeno. El uso de los catalizadores de la presente invención en un reactor de lecho fijo o de lecho fluidificado facilita la recuperación y regeneración del catalizador.

Para cargar los catalizadores en un reactor de lecho fijo o de lecho fluidificado, los catalizadores soportados se fabrican de forma que tengan un tamaño y/o forma adecuada para un lecho fijo o un lecho fluidificado. Por ejemplo, los catalizadores soportados pueden fabricarse en partículas tales como perlas o esferas que tengan un tamaño adecuado para uso en un reactor de lecho fijo o de lecho fluidificado. En una realización a modo de ejemplo, la partícula tiene una dimensión nominal de al menos aproximadamente 0,5 mm, y más preferiblemente al menos aproximadamente 1 mm. Como alternativa, el material de soporte puede extruirse para obtener una pieza con dimensiones que sean adecuadas para uso en un reactor de lecho fijo de cualquier forma o tamaño.

La extrusión, trituración o conformado de cualquier otra manera del material de soporte para uso en un tipo particular de reactor, se realiza típicamente antes del anclaje del catalizador sobre el material de soporte, de forma tal que el catalizador se distribuye de manera substancial sobre la superficie completa del soporte que está expuesta en el reactor.

Una vez que el catalizador soportado se ha colocado dentro de un reactor adecuado, el peróxido de hidrógeno puede sintetizarse directamente mediante la introducción de una corriente de alimentación de gas hidrógeno y de oxígeno molecular. En una realización a modo de ejemplo, el hidrógeno se introduce dentro del reactor en una concentración menor que el límite de inflamabilidad del hidrógeno. La concentración de oxígeno varía, preferiblemente, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 97% en volumen, más preferiblemente desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 80%, y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 60%. Para concentraciones de oxígeno superiores a aproximadamente el 25%, es ventajoso usar un soporte inorgánico para evitar la oxidación del soporte.

Los catalizadores soportados de la presente invención tienen cargas de metal y actividad adecuada para la producción eficaz de peróxido de hidrógeno a bajas concentraciones de hidrógeno. Dado que el componente de metal del material del catalizador está anclado al material de soporte, los catalizadores soportados tienen una vida ampliada y se recuperan y regeneran fácilmente. Para reactores tales como los reactores de lecho fijo y de lecho fluidificado, los catalizadores soportados son particularmente fáciles de recuperar, reduciéndose, de esta forma, el coste del procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno.

V. Ejemplos

Los ejemplos siguientes son procedimientos a modo de ejemplo para la fabricación del catalizador soportado de acuerdo con la presente invención y para la fabricación de peróxido de hidrógeno usando estos catalizadores.

Ejemplo 1: Preparación del catalizador

El Ejemplo 1 describe un procedimiento de preparación de un catalizador bi-metálico de acuerdo con la presente invención. Se diluyeron 3,6085 g de una solución de PdCl₂ (solución de Pd al 25,01%, p/p) hasta 100 ml y se agregó a un matraz de 500 ml. Se agregó una cantidad adicional de 50 ml de agua desionizada para obtener 150 ml de una solución de paladio.

Se diluyeron 22,67 gramos de una solución de sal sódico de ácido poliacrílico al 45% p/p hasta 100 ml y se agregó a la solución de paladio, con la adición de otros 5 ml de agua desionizada para obtener una solución del precursor. La solución del precursor se purgó con N₂ (gas) a 100 ml/min durante una hora y, a continuación, se cambió a H₂ (gas) a más de 100 ml/min durante 10 horas, obteniéndose un coloide de paladio.

El coloide de paladio se purgó con N₂ (gas) a 100 ml/min durante dos horas para eliminar el gas hidrógeno libre. Al mismo tiempo, se introdujeron 45 ml de una solución de H₂PtCl₆ al 0,04% en peso de Pd dentro de un embudo de igualación de presión que estaba conectado al matraz que contenía el coloide de paladio. La solución de H₂PtCl₆ se purgó con N₂ (gas) a 100 ml/min durante dos horas. A continuación, la solución de H₂PtCl₆ purgada se agregó gota a gota al coloide de paladio mientras se agitaba, para formar un coloide bi-metálico. El coloide bi-metálico se mantuvo durante tres horas para permitir la reducción del Pt.

Se preparó un catalizador bi-metálico soportado que contenía 0,36% en peso de Pd usando el coloide bi-metálico. Se introdujeron 60 g de coloide bi-metálico en un matraz con 50 gramos de perlas de sílice sulfatada. Esta mezcla se hizo voltear y se calentó bajo una lámpara de IR durante 2 horas y, a continuación, se secó en una estufa a 105°C durante 10 horas. A continuación, el catalizador se activó mediante reducción con gas hidrógeno.

5 **Ejemplo 2: Uso del catalizador soportado en el procedimiento de H₂O₂**

El Ejemplo 2 describe un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno usando el catalizador soportado del Ejemplo 1. Se cargaron 0,5 g del catalizador fabricado en el Ejemplo 1 (conteniendo 0,36% en peso de Pd) en un reactor tubular de lecho fijo con un diámetro nominal de 9,52 mm. El reactor tubular se operó a una presión de 5.175 kPa, y se mantuvo a una temperatura interna de 35°C. El reactor tubular se alimentó continuamente con 5 litros/hora de una alimentación de gas que contenía hidrógeno al 3% en volumen, oxígeno al 40% en volumen, y el resto gas inerte. El reactor se alimentó igualmente con 10 cm³/hora de una alimentación líquida que contenía agua al 4% en volumen, 650 ppm en peso de H₂SO₄, y 15 ppm en peso de NaBr, siendo el resto metanol. Los efluentes gaseoso y líquido procedentes del reactor tubular se recogieron de manera continua y se analizaron para obtener datos sobre la cantidad de hidrógeno convertido y la cantidad de peróxido de hidrógeno generado, e igualmente, para calcular la selectividad por el peróxido de hidrógeno y la productividad (gramos de H₂O₂ producido por gramo de Pd por hora). En la Tabla 1 se muestra la selectividad y productividad del procedimiento del Ejemplo 2.

15 **Ejemplo 3: Preparación y uso del catalizador comparativo**

El Ejemplo 3 describe un procedimiento de fabricación de un catalizador bi-metálico usando una suspensión coloidal. El Ejemplo 3 se proporciona con fines comparativos. El catalizador fabricado en el Ejemplo 3 se preparó usando el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que las soluciones de paladio y platino se mezclaron antes de la formación del coloide (es decir, antes de reducción con hidrógeno) y que el ácido poliacrílico se dejó acomplejar con el platino.

El catalizador fabricado en el Ejemplo 1 se usó en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. El procedimiento para la producción del peróxido de hidrógeno se llevó a cabo de manera idéntica al procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se usó el catalizador comparativo del Ejemplo 3. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la síntesis de peróxido de hidrógeno usando el catalizador comparativo.

Tabla 1

Número de veces de paso/hora	Selectividad de H ₂ O ₂ (%)			Productividad (g de H ₂ O ₂ /g de Pd/hora)		
	16	32	48	16	32	48
Ejemplo 2	67	71	74	248	261	253
Ejemplo Comparativo 3	53	54	55	221	229	223

El catalizador fabricado de acuerdo con la presente invención tiene selectividad y productividad substancialmente mejoradas en todos los intervalos de tiempo, lo cual es un resultado inesperado. Se estima que el incremento de selectividad es el resultado de las mejoras en la exposición de la cara cristalina controlada mediante la eliminación del platino durante la formación de la partícula y deposición de manera epitaxial del platino sobre la superficie del paladio con una exposición de la cara cristalina controlada. Además, la mejora en la selectividad dio como resultado una productividad mejorada, lo cual indica la ventaja económica de usar los catalizadores bi-metálicos fabricados de acuerdo con la presente invención.

35 La presente invención puede realizarse en otras formas específicas. Las realizaciones descritas han de considerarse en todos los aspectos únicamente como ilustrativas y no restrictivas. En consecuencia, la invención está indicada mediante las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción precedente. Todos los cambios que se efectúen dentro del significado e intervalo de equivalencia de las reivindicaciones, han de considerarse como abarcados por las mismas.

40

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de un nanocatalizador bi-metálico soportado que tiene una exposición de la cara cristalina controlada, que comprende,
- 5 (i) preparar una solución que comprende una pluralidad de átomos de metal primario y una pluralidad de moléculas del agente de control y permitir que los átomos de metal primario y las moléculas del agente de control reaccionen para formar un complejo;
- (ii) permitir o inducir a que los átomos de metal acomplejado formen una pluralidad de nanopartículas que tienen una exposición de la cara cristalina controlada;
- 10 (iii) a continuación, depositar una pluralidad de átomos del catalizador secundario sobre la superficie de las nanopartículas; y
- (iv) soportar las nanopartículas sobre un material de soporte.
2. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual las nanopartículas tienen una exposición de la cara cristalina de tipo (110) o (111).
3. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual (ii) comprende la reducción de las nanopartículas usando un agente de reducción, comprendiendo el agente de reducción preferiblemente hidrógeno.
- 15 4. Un procedimiento como en la reivindicación 3, en el que (ii) comprende además la eliminación u oxidación de al menos una porción de todo agente de reducción remanente en la solución después de la reducción de los átomos de metal.
5. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual los átomos de metal primario comprenden un metal de transición y los átomos de metal secundario comprenden un metal de transición que es diferente de los átomos del metal primario en al menos un elemento.
- 20 6. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual las moléculas del agente de control comprenden ácidos carboxílicos incluyendo ácido fórmico y ácido acético; diácidos incluyendo ácido oxálico, ácido málico, ácido malónico, ácido maléico y ácido succínico; dialcoholes incluyendo etileno glicol, propileno glicol y 1,3-propanodiol; hidroxí ácidos incluyendo ácido glicólico y ácido láctico; azúcares incluyendo glucosa; ácidos carboxílicos polifuncionales incluyendo ácido cítrico, EDTA, pectinas y celulosa; etanolamina, mercaptoetanol, 2-mercaptoacetato, aminoácidos incluyendo glicina, y ácidos sulfónicos incluyendo alcohol sulfobencílico, ácido sulfobenzoico, sulfobencil tiol, y sulfobencil amina, o comprenden polímeros y oligómeros incluyendo poliacrilatos, polivinilbenzoatos, polivinil sulfato, polivinil sulfonatos incluyendo estireno sulfonado, polibisfenol carbonatos, polibenzimidizoles, polipiridina, tereftalato de polietileno sulfonado, y polímeros incluyendo alcohol polivinílico, polietileno glicol y polipropileno glicol.
- 30 7. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual las moléculas del agente de control orgánicas se unen a los átomos del catalizador primario a través de al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un hidroxilo, un carboxilo, un carbonilo, una amina, una amida, un nitrilo, un nitrógeno con un par de electrones de ion libres, un aminoácido, un tiol, un ácido sulfónico, un haluro de sulfonilo, y un haluro de acilo.
- 35 8. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual los átomos del catalizador secundario se depositan sobre las nanopartículas en solución con el fin de formar nanopartículas coloidales bi-metálicas.
9. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual los átomos del catalizador secundario se desarrollan epitaxialmente sobre la superficie de las nanopartículas con el fin de mantener la exposición de la cara del cristal controlada.
- 40 10. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el cual al menos una porción de las moléculas del agente de control se unen a las nanopartículas y a la superficie del soporte con el fin de sujetar las nanopartículas al material de soporte.
11. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el que la carga de metal de las partículas del catalizador sobre el material de soporte es mayor de aproximadamente el 0,1% en peso.
- 45 12. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en el que (iv) se lleva a cabo antes que (iii).
13. Un catalizador bi-metálico soportado o un catalizador soportado fabricado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1,
14. Un procedimiento de fabricación de peróxido de hidrógeno, que comprende:
- 50 colocar el catalizador bi-metálico soportado o el catalizador soportado de la reivindicación 13 en un reactor;
- e

introducir una corriente de alimentación de hidrógeno y una corriente de alimentación de oxígeno dentro del reactor bajo condiciones adecuadas para catalizar la producción de peróxido de hidrógeno usando el catalizador soportado.