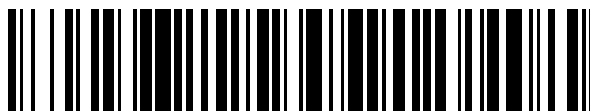


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 831**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/44** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011** **E 11290529 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 2474354**

54 Título: **Nuevo proceso para preparar catalizadores a base de paladio y uso de dichos catalizadores en hidrogenación selectiva**

30 Prioridad:

**14.12.2010 FR 1004878**

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

**30.04.2020**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**FECANT, ANTOINE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 757 831 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

Nuevo proceso para preparar catalizadores a base de paladio y uso de dichos catalizadores en hidrogenación selectiva

5 La invención se refiere a un nuevo proceso para preparar catalizadores metálicos soportados en el que la fase metálica se deposita en forma de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico y forma una capa delgada en la superficie del soporte. La invención se aplica al campo de la refinación y más particularmente al tratamiento de

10 gasolinas obtenidas por craqueo al vapor (gasolina de pirólisis) y/u obtenidas por craqueo catalítico. Los compuestos orgánicos monoinsaturados como, por ejemplo, el etileno, o el propileno, son la fuente de fabricación de polímeros, plásticos y otros productos químicos de valor agregado. Estos compuestos se obtienen del gas natural, la nafta o el gasóleo que han sido tratados mediante procesos de craqueo por vapor o craqueo catalítico. Estos procesos se operan a alta temperatura y producen, además de los compuestos monoinsaturados

15 deseados, compuestos orgánicos poliinsaturados como acetileno, propadieno y metilacetileno (o propino), 1,2-butadieno y 1,3-butadieno, vinilacetileno y etilacetileno, y otros compuestos poliinsaturados cuyo punto de ebullición corresponde a la fracción C5<sup>+</sup> de la gasolina (gasolinas que contienen compuestos de hidrocarburos que tienen más de 5 átomos de carbono). Estos compuestos poliinsaturados son muy reactivos y dan lugar a reacciones espurias en las unidades de polimerización. Por lo tanto, es necesario eliminarlos antes de recuperar las fracciones que

20 contienen compuestos orgánicos monoinsaturados.

Así, por ejemplo, la fracción de craqueo al vapor C2 (gasolina que contiene compuestos de hidrocarburos que tienen 2 átomos de carbono) puede tener la siguiente composición volumétrica promedio: 1,2 % en peso de acetileno, 83,5 % en peso de etileno y 15,3 % en peso de etano. Esta fracción se puede usar en una unidad de polimerización si cumple con las especificaciones de las concentraciones de acetileno para las unidades de polimerización, es decir, si la concentración de acetileno es inferior a 2 ppm en peso (ppm: parte por millón). Es lo mismo para las fracciones C3 y C4 u otras fracciones donde las especificaciones también son muy severas para sus usos en las unidades de polimerización.

30 La hidrogenación selectiva es el tratamiento principal desarrollado para eliminar específicamente los compuestos poliinsaturados no deseados de la pirólisis o las especies de craqueo catalítico que contienen principalmente monoolefinas. Permite la conversión de los compuestos poliinsaturados en los alquenos o compuestos aromáticos correspondientes, evitando su saturación total y, por lo tanto, la formación de los alcanos correspondientes. Así, en una fracción C2, después de un tratamiento de hidrogenación selectiva, el contenido de acetileno se reducirá

35 mientras que el contenido de etileno aumentará y el contenido de etano no cambiará sustancialmente.

Los catalizadores de hidrogenación selectiva se basan generalmente en metales del Grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente paladio o níquel. La fase activa de los catalizadores se encuentra en forma de pequeñas partículas metálicas depositadas sobre un soporte que puede ser un óxido refractario en forma de

40 cuentas, extruidos, trilobios o en formas que tienen otras geometrías. El contenido de metal, el tamaño de las partículas de metal y la distribución de la fase activa en el soporte se encuentran entre los criterios que tienen importancia en la actividad y la selectividad de estos catalizadores.

Las partículas metálicas soportadas pueden tener un tamaño promedio de entre 1 y 5 nm. Este tamaño está adaptado a los requisitos de las reacciones de hidrogenación selectiva. De hecho, la velocidad de reacción de hidrogenación de las moléculas poliinsaturadas como las diolefinas o los acetilénicos depende del tamaño de las partículas metálicas. Este resultado se describe generalmente como "sensibilidad estructural". Generalmente se observa un comportamiento óptimo para un tamaño del orden de 3 a 4 nm, pudiendo variar este valor, en particular de acuerdo con la masa molecular de los reactivos (M. Boudart, W.C. Cheng, J. Catal. 106, 1987, 134, S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, Appl. Catal. 36 1992, 307).

La distribución de la fase activa en los catalizadores de hidrogenación selectiva juega un papel decisivo en cuanto a su actividad y selectividad. Por impregnación de una solución de precursores de paladio iónico sobre un soporte de tipo óxido refractario, las especies activas se difunden en el núcleo del soporte. Esta distribución de la fase metálica en el núcleo del soporte es perjudicial, particularmente en el caso de reacciones controladas por la difusión de los reactivos, como es el caso de la hidrogenación selectiva. Esto implica una baja actividad y una baja selectividad de los catalizadores, ya que se producen reacciones secundarias indeseables. Para que un catalizador de hidrogenación tenga buenas propiedades catalíticas, es preferible que las partículas metálicas se depositen en la superficie del soporte en forma de una capa delgada. Cuando las partículas se distribuyen de esa manera, se denomina depósito de corteza y/o catalizador de cubierta. Cuando más delgado es el espesor de esta capa, más se evitan los problemas de transferencia de material intragranular que pueden dar lugar a defectos en la actividad y pérdida de selectividad.

El uso de soluciones coloidales de partículas metálicas o partículas de óxido metálico permite obtener catalizadores cuyo tamaño y distribución de las partículas metálicas cumplen parcialmente los criterios descritos anteriormente. La solicitud de patente EP0979673 describe la preparación de un catalizador de hidrogenación selectiva impregnando

una suspensión coloidal de óxido metálico en fase acuosa sobre un soporte.

En los últimos años se ha desarrollado el uso de soluciones coloidales de nanopartículas metálicas o nanopartículas de óxido metálico en procesos de fabricación de catalizadores compatibles. Sin embargo, esta técnica presenta muchas desventajas. De hecho, las soluciones coloidales no son térmicamente estables. Las nanopartículas tienden a fusionarse y aglomerarse, lo que hace que precipiten en solución. Esta agregación generalmente da lugar a una pérdida de actividad de las nanopartículas. La estabilización de las nanopartículas y, por lo tanto, el mantenimiento de su naturaleza finamente dispersa en solución es una etapa fundamental durante su síntesis y cuando se depositan en el soporte. La estabilización de las nanopartículas se obtiene mediante el uso de agentes estabilizantes. Estos agentes permiten controlar el tamaño de las nanopartículas durante su crecimiento. Permiten obtener nanopartículas dispersas en solución y de tamaño homogéneo. Evitan que no se agreguen y precipitan en solución acuosa. El uso de estos estabilizantes se describe en los siguientes documentos. La solicitud de patente WO 00/29332 describe un método para obtener una solución coloidal estable de nanopartículas de óxido metálico que tienen un tamaño de 0,5 a 5 nm. El trabajo de Klasovsky et al. (Topic in Catalysis, Vol 52, pp. 412-423, 2009) estudia la preparación de catalizadores de hidrogenación selectiva a base de paladio mediante la impregnación de una solución coloidal de nanopartículas de óxido de paladio estabilizado con un polímero (polivinilpirrolidona-PVP) resultante de la hidrólisis de  $H_2PdCl_4$  en solución con diferentes bases orgánicas o minerales. Finalmente, también se conoce por la patente EP0653243 cómo preparar un catalizador de metal de transición disolviendo un precursor de dicho metal en solución al que se añade un polímero orgánico que permite una distribución selectiva de la fase metálica en los macroporos del sólido después de formar el catalizador. En los procesos descritos anteriormente, las nanopartículas metálicas estabilizadas y dispersas en solución en presencia de agentes estabilizantes a continuación se reducen por un agente reductor antes de depositarse sobre el soporte.

Sorprendentemente, y al contrario de los procesos de la técnica anterior, el solicitante ha descubierto que los catalizadores soportados pueden prepararse a partir de nanopartículas de óxido metálico que forman aglomerados en presencia de al menos un agente aglomerante. La invención tiene las siguientes ventajas:

- La preparación de catalizadores soportados con una solución coloidal de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico se simplifica porque permite superar el problema de la estabilidad de las nanopartículas.
- Los catalizadores obtenidos de acuerdo con el proceso de la invención tienen una fase metálica que se concentra en la superficie del soporte. Se obtienen catalizadores que tienen una fase activa depositada en la corteza.
- Los catalizadores obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención tienen propiedades catalíticas mejoradas en comparación con los catalizadores conocidos.

A continuación, los grupos de elementos químicos se dan de acuerdo con la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, Editor CRC Press, Editor en Jefe D.R. Lide, 81ª Edición, 2000-2001). Por ejemplo, el grupo VIII según la clasificación CAS corresponde a los metales de las columnas 8, 9 y 10 según la nueva clasificación de la IUPAC.

Para los fines de la presente invención, el término "nanopartículas de óxido metálico" o "nanopartículas de óxido de metal" o "nanopartículas" significa partículas policristalinas de un óxido metálico. El tamaño de una nanopartícula se encuentra entre 1 y 10 nm. Preferiblemente, el tamaño de una nanopartícula se encuentra entre 1 y 5 nm.

Para los fines de la presente invención, el término "aglomerado" pretende significar un conjunto de nanopartículas de óxido metálico que se agrupan por el efecto de interacciones débiles del tipo Van der Waals o electrostáticas para formar un aglomerado o un agregado. Las nanopartículas que forman los aglomerados no están químicamente unidas por enlaces covalentes. El tamaño de los aglomerados está entre 20 y 200 nm, preferiblemente entre 20 y 150 nm, incluso más preferiblemente entre 20 y 100 nm.

Para los fines de la presente invención, el término "suspensión acuosa coloidal" o "suspensión coloidal acuosa" significa una solución acuosa que contiene nanopartículas de óxido metálico y/o aglomerados de nanopartículas de óxido metálico que se suspenden en el agua de la solución y forman una mezcla homogénea sin precipitar ni sedimentar.

Por "VVH" se entiende en el sentido de la presente invención, la velocidad volumétrica horaria se define como la relación entre el caudal volumétrico del lote tratado y el volumen de catalizador cargado en el reactor. La velocidad volumétrica horaria se expresa en  $h^{-1}$ .

Para los fines de la presente invención, el término "punto de carga cero" se usa para significar el pH de la solución acuosa en la que el sólido existe bajo un potencial eléctrico neutro.

Un objeto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de un catalizador en el que se prepara una suspensión coloidal de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico en fase acuosa, y a continuación esta suspensión se deposita sobre un soporte poroso, el precursor del catalizador obtenido, y opcionalmente se calcina y reduce el precursor por medio de cualquier compuesto reductor. En el proceso de preparación según la invención, la

suspensión coloidal de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico se prepara en solución acuosa, en ausencia de un agente reductor y en ausencia de un disolvente orgánico. La etapa de reducir el óxido metálico a metal se lleva a cabo después de la deposición de dicha suspensión coloidal de aglomerados sobre el soporte.

5 A diferencia de las técnicas de la técnica anterior en las que se desea depositar la fase activa en forma de nanopartículas estabilizadas y dispersas en solución, el solicitante ha descubierto que la fase metálica puede depositarse sobre un soporte poroso en forma de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico. Sorprendentemente, la deposición de la fase metálica en forma de aglomerados mejora el rendimiento catalítico del catalizador. El uso de estos aglomerados permite depositar la fase metálica del catalizador en la superficie del  
10 soporte, en forma de una capa muy delgada. Debido al tamaño de los aglomerados de nanopartículas de óxido metálico, ven su difusión en el corazón del soporte fuertemente limitada. Por lo tanto, permanecen en la superficie del soporte y forman una capa delgada de fase activa en su superficie. El espesor de la capa dependerá de la cantidad de metales presentes en el catalizador. La deposición de la fase metálica en forma de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico permite concentrar las nanopartículas en la superficie del catalizador. Cuando el metal es paladio, al menos el 80 % del paladio soportado se incluye dentro de una capa superficial cuyo espesor no  
15 excede los 80 micrómetros.

El proceso para preparar un catalizador de acuerdo con la invención comprende varias etapas:

20 (a) preparar una suspensión acuosa coloidal de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico,  
(b) depositar dicha suspensión coloidal acuosa de aglomerados obtenidos en la etapa (a) sobre un soporte poroso,  
(c) secar el producto obtenido en la etapa (b),

25 opcionalmente seguido por al menos uno de las siguientes etapas:

(d) calcinar el producto obtenido en la etapa (c),  
(e) reducir el producto obtenido en la etapa (c) o la etapa (d).

30 La suspensión coloidal de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico se obtiene por hidrólisis en solución acuosa de al menos una sal de un precursor metálico del óxido metálico en presencia de al menos un agente aglomerante. La hidrólisis de la sal de un precursor metálico a un pH ácido o pH básico da lugar a la formación de nanopartículas de óxido metálico o hidróxido metálico en suspensión. En presencia del agente aglomerante, las nanopartículas de óxido metálico se agrupan sin precipitar y forman aglomerados cuyo tamaño está entre 20 y 200  
35 nm.

Según una variante preferida del proceso, la hidrólisis puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante neutralización con al menos una base mineral tal como amoníaco o hidróxidos alcalinos. De manera preferida, la base mineral se selecciona del grupo formado por amoníaco, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

40 Cuando la hidrólisis se lleva a cabo a pH ácido y por neutralización con una base mineral, la solución de base mineral se vierte en la solución de sal del precursor de metal.

45 Cuando la hidrólisis se lleva a cabo a pH básico y por neutralización con una base mineral, la solución de sal del precursor de metal se vierte en la solución de la base mineral.

El metal de la sal del precursor metálico es un metal del Grupo VIII seleccionado del grupo que consiste en níquel y paladio. Muy preferiblemente, el metal es paladio.

50 La sal del precursor de níquel o paladio puede ser una sal de un precursor que se considera que tiene un grado de oxidación del metal mayor que 0 y soluble en solución acuosa. La sal del precursor puede seleccionarse del grupo que consiste en un haluro, óxido, hidróxido, nitrato y sulfato de un metal.

55 Más preferiblemente, la sal del precursor metálico puede seleccionarse del grupo que consiste en cloruro de paladio, bromuro de paladio, yoduro de paladio, hexacloropaladato de potasio, tetrabromopaladato de potasio, tetracloropaladato de potasio, hexacloropaladato de sodio, tetracloropaladato de sodio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, acetato de paladio, cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel, acetato de níquel.

60 Muy preferiblemente, la sal del precursor de paladio se selecciona del grupo que consiste en cloruro de paladio, nitrato de paladio y sulfato de paladio. Muy preferiblemente, la sal del precursor de paladio es nitrato de paladio.

Muy preferiblemente, la sal del precursor de níquel se selecciona del grupo que consiste en cloruro de níquel, nitrato de níquel y sulfato de níquel.

65 La concentración de la solución acuosa de la sal del precursor de níquel o paladio se ajusta de acuerdo con el

contenido de masa metálica deseado en el catalizador. El contenido en masa de níquel o paladio con respecto a la masa de soporte está entre el 0,01 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 0,05 y el 10 % en peso.

5 Cuando el metal del Grupo VIII es paladio, la concentración de la solución acuosa de la sal del precursor de paladio se ajusta de acuerdo con el contenido de masa de paladio deseado en el catalizador. El contenido de paladio en relación con la masa de soporte está entre el 0,01 y el 2 % en peso, preferiblemente entre el 0,05 y el 1 % en peso.

10 Cuando el metal del Grupo VIII es níquel, la concentración de la solución acuosa de la sal del precursor de paladio se ajusta de acuerdo con el contenido deseado de masa de níquel en el catalizador. El contenido de masa de paladio con respecto a la masa de soporte está entre el 1 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 2 y el 15 % en peso.

15 En solución acuosa, la superficie de las nanopartículas de óxido metálico está cargada eléctricamente. La carga eléctrica de la superficie de estas nanopartículas depende del pH de la solución acuosa y del punto de carga cero del óxido metálico. Cuando el pH de la solución acuosa es mayor que el punto de carga cero del óxido metálico, la superficie de las nanopartículas tiene carga negativa. Por otro lado, cuando el pH de la solución acuosa es inferior al punto de carga cero del óxido metálico, la superficie de las nanopartículas tiene carga positiva. El agente aglomerante se selecciona de acuerdo con el pH de la solución coloidal acuosa. Es de carga eléctrica opuesta a la carga superficial de las nanopartículas. Por lo tanto, cuando el pH de la solución coloidal es mayor que el punto de carga cero del óxido metálico, y el agente aglomerante seleccionado tiene carga positiva. En el siguiente texto se discutirá el agente aglomerante catiónico o el agente aglomerante aniónico. Varias moléculas de agente aglomerante crean enlaces electrostáticos con las cargas superficiales de las nanopartículas que son de signo eléctrico opuesto. Las moléculas del agente aglomerante reemplazan los iones contrarios que estabilizan las nanopartículas en solución. La hidrofobicidad del grupo R del agente aglomerante da como resultado la agrupación de las moléculas del agente aglomerante y, por lo tanto, una agrupación de las nanopartículas atrapadas por dicho agente aglomerante. De este modo se forman aglomerados de nanopartículas de óxido metálico con un tamaño de entre 20 y 200 nm.

30 La adición del agente aglomerante se puede llevar a cabo simultáneamente con la disolución de la sal del precursor metálico o después de que la sal se disuelva aún más. También se puede añadir a la solución que contiene la base mineral.

35 Según la invención, el agente aglomerante es un agente aglomerante aniónico añadido a la solución precursora de metal en forma de una sal cuyo contraión es sodio. El agente aglomerante aniónico en forma de sal se selecciona del grupo que consiste en dodecilsulfato de sodio y dodecilsulfonato de sodio.

El agente aglomerante aniónico puede sintetizarse por cualquier técnica de síntesis orgánica bien conocida por los expertos en la materia.

40 La relación molar entre el agente aglomerante aniónico y la sal del precursor metálico está entre 0,01 y 50, muy preferiblemente entre 0,02 y 10.

45 La preparación de dicha suspensión coloidal se lleva a cabo a una temperatura entre 10 °C y 50 °C, preferiblemente entre 15 °C y 30 °C y en condiciones normales de presión (presión atmosférica).

50 Dicha suspensión coloidal de aglomerados así preparados es tal que al menos el 20 % en número de las nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados de tamaño 10 a 200 nm, preferiblemente al menos el 30 % en número de las nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados de tamaño de 10 a 200 nm y muy preferiblemente al menos el 50 % en número de las nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados de un tamaño de 10 a 200 nm. Preferiblemente, la suspensión de aglomerado coloidal así preparada es tal que entre el 20 % y el 95 % en número de nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados, preferiblemente entre el 30 % y el 90 % en número de las nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados y muy preferiblemente entre el 50 % y el 90 % en número de las nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados.

55 El tamaño de los aglomerados se puede medir mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). La distribución del número de nanopartículas de óxido metálico en forma de aglomerados y en forma de partículas aisladas se obtiene mediante recuento en las placas de MET. El recuento se realiza a partir de una gran cantidad de placas para contar de 200 a 1000 partículas. Todas las placas se procesan para contar partículas presentes en forma de aglomerados y partículas aisladas. La relación de estos dos valores da la proporción en número de nanopartículas de óxido metálico en forma de aglomerados.

65 Dicha suspensión coloidal de aglomerados se deposita sobre un soporte poroso. El depósito de esta suspensión se puede realizar mediante cualquier técnica conocida por los expertos en la materia. La impregnación del soporte puede realizarse por impregnación en seco, en exceso o en defecto, en modo estático o dinámico. Se prefiere la impregnación en seco. La impregnación se puede llevar a cabo en una o más impregnaciones sucesivas.

La impregnación se lleva a cabo preferiblemente en condiciones en las que el volumen de solución corresponde aproximadamente al volumen de poros del soporte. De manera preferida, la suspensión coloidal de aglomerados se vierte sobre el soporte poroso. Este proceso puede llevarse a cabo de forma discontinua, es decir, la etapa de preparación de la suspensión coloidal precede a la etapa de impregnación sobre el soporte y que lo esencial de la suspensión coloidal se envía de una sola vez a la etapa de impregnación, ya sea continuamente, es decir que el producto obtenido en la primera etapa se envía inmediatamente a la segunda etapa.

El soporte puede comprender al menos un óxido refractario seleccionado del grupo que consiste en óxidos de magnesio, aluminio, silicio, circonio, torio o titanio, tomados solos o mezclados entre sí o con otros óxidos de la tabla periódica, tales como sílice-alúmina. Preferiblemente, el soporte es un óxido de aluminio (alúmina) o sílice. El soporte también puede ser un carbón, un sílico-aluminato, una arcilla o cualquier otro compuesto que se sepa que se utiliza como soporte. Preferiblemente, el soporte tiene un área específica BET de entre 5 y 300 m<sup>2</sup>/g, aún más ventajosamente entre 10 y 200 m<sup>2</sup>/g. El área específica BET se mide por fisiorción con nitrógeno. El volumen total de poros del soporte está generalmente entre 0,1 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g. El volumen total de poros se mide por porosimetría de mercurio según la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de humectación de 140°, por ejemplo, mediante un aparato modelo Autopore III de la marca Micromeritics.

El soporte puede tener forma de cuentas, extruidos, trilobios de gránulos o aglomerados irregulares y no esféricos cuya forma específica puede resultar de una etapa de aplastamiento o monolito. Ventajosamente, dicho soporte se encuentra en forma de cuentas o extruidos.

El catalizador impregnado se seca a continuación para eliminar todo o parte del agua introducida durante la impregnación, preferiblemente a una temperatura entre 50 °C y 250 °C, más preferiblemente entre 70 °C y 200 °C. El secado se lleva a cabo al aire o en una atmósfera inerte (nitrógeno, por ejemplo).

Opcionalmente, el catalizador seco se lava a una temperatura entre 5 °C y 100 °C, preferiblemente entre 15 °C y 50 °C, preferiblemente el líquido utilizado para esta etapa de lavado es agua o etanol. A continuación, se realiza una segunda etapa de secado como se describe anteriormente.

El catalizador se calcina a continuación bajo una corriente de gas, preferiblemente bajo aire, bajo hidrógeno, bajo nitrógeno o una mezcla de al menos dos de estos gases a una VVH entre 100 y 5000 h<sup>-1</sup>. La temperatura de calcinación está generalmente entre 150 °C y 900 °C, preferiblemente entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 500 °C. El tiempo de calcinación está generalmente entre 0,5 horas y 24 horas, preferiblemente entre 1 hora y 12 horas. La etapa de calcinación se puede llevar a cabo por cambio gradual de la temperatura hasta la temperatura máxima establecida definida.

El catalizador generalmente se reduce. Esta etapa se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un gas reductor *in situ*, es decir en el reactor donde se lleva a cabo la conversión catalítica, que comprende entre el 25 % en volumen y el 100 % en volumen de hidrógeno, preferiblemente el 100 % en volumen de hidrógeno. En este caso, el gas reductor es hidrógeno. Preferiblemente, esta etapa se lleva a cabo a una temperatura de entre 50 °C y 400 °C, incluso más preferiblemente entre 80 °C y 160 °C.

Al final de las etapas de preparación del catalizador, el contenido en masa de níquel o paladio con respecto a la masa de soporte está entre el 0,01 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 0,05 y el 10 % en peso. Cuando el metal del grupo VIII es paladio, el contenido de masa de paladio con respecto a la masa de soporte está entre el 0,01 y el 2 % en peso, preferiblemente entre el 0,05 y el 1 % en peso.

Según una variante de preparación del catalizador, el catalizador se prepara en varias impregnaciones. Para catalizadores preparados en dos impregnaciones, las secuencias pueden ser las siguientes:

- Impregnación n.º 1 – Secado – Impregnación n.º 2 – Secado – Calcinación.
- Impregnación n.º 1 – Secado – Calcinación – Impregnación n.º 2 – Secado – Calcinación.

El catalizador obtenido según el proceso de la invención puede usarse en reacciones que implican escisiones o formación de enlaces carbono-carbono. El catalizador obtenido según el proceso de la invención permite una hidrogenación selectiva de los compuestos que comprenden funciones acetilénicas, diénicas, olefinicas y aromáticas, cetonas, aldehidos, ácidos y/o nitro. El catalizador obtenido según el proceso de la invención también se puede usar para la hidrogenación de monóxido de carbono en metanol o en alcohol C1-C6 después de un aumento de la cadena alquímica. También se puede usar para la formación de dimetil éter por condensación de dos moléculas de metanol. Finalmente, el catalizador obtenido de acuerdo con el proceso de la invención también puede usarse para reacciones de isomerización o hidroisomerización, hidrogenólisis de compuestos de hidrocarburos. Preferiblemente, el catalizador obtenido según el proceso de la invención puede usarse para una reacción de hidrogenación selectiva de los compuestos que comprenden al menos una función diénica y/o acetilénica.

Las condiciones de funcionamiento utilizadas para estas reacciones son las siguientes: una temperatura de entre 0 y

500 °C, preferiblemente entre 25 y 350 °C, una presión de entre 0,1 y 20 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 10 MPa, una velocidad volumétrica horaria (VVH) de entre 0,1 y 50 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 0,5 y 30 h<sup>-1</sup> para una alimentación líquida; y de entre 500 y 30.000 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 500 y 15.000 h<sup>-1</sup> para una alimentación gaseosa. Cuando hay hidrógeno presente, la relación volumétrica de hidrógeno en la alimentación está entre 1 y 500 litros por litro, preferiblemente entre 10 y 250 litros por litro.

La implementación del catalizador preparado de acuerdo con el proceso de la invención y las condiciones para su uso deben ser adaptadas por el usuario a la reacción y a la tecnología utilizada. En general, la implementación se lleva a cabo mediante inyección de la alimentación de hidrocarburos a tratar e hidrógeno en al menos un reactor que contiene dicho catalizador, siendo el reactor de lecho fijo, lecho móvil o lecho burbujeante, preferiblemente en un reactor de lecho fijo. La totalidad de dicha alimentación se inyecta preferiblemente en la entrada del reactor donde se produce la reacción de hidrogenación selectiva. Sin embargo, en algunos casos, puede ser ventajoso inyectar una fracción o la totalidad de dicha alimentación entre dos lechos catalíticos consecutivos colocados en dicho reactor. Esta realización hace posible en particular continuar manteniendo operativo el reactor incluso cuando la entrada de dicho reactor está obstruida por depósitos de polímeros, partículas o gomas presentes en dicha alimentación.

El proceso de hidrogenación selectiva comprende poner en contacto una alimentación de hidrocarburos que comprende al menos un compuesto poliinsaturado con el catalizador obtenido de acuerdo con el proceso descrito anteriormente.

Dicha alimentación de hidrocarburos comprende al menos un compuesto poliinsaturado seleccionado del grupo que consiste en las fracciones resultantes del craqueo catalítico, por las fracciones de craqueo de vapor C2, las fracciones de craqueo de vapor C3, las fracciones de craqueo de vapor C4, las fracciones de craqueo de vapor C5 y gasolinas de craqueo de vapor, también conocidas como gasolinas de pirólisis. La fracción de craqueo de vapor C5 y las gasolinas de pirólisis se denominan en lo sucesivo la fracción C5<sup>+</sup>.

La hidrogenación selectiva de las fracciones C2, C3, C4 y C5<sup>+</sup> puede llevarse a cabo en la fase gaseosa o en la fase líquida, preferiblemente en la fase líquida. De hecho, una reacción en la fase líquida permite reducir el costo de energía y aumentar el tiempo de ciclo del catalizador. Para una reacción en la fase líquida, la presión está generalmente entre 1 y 3 MPa, la temperatura entre 2 °C y 50 °C y la relación molar (hidrógeno)/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) entre 0,1 y 4, preferiblemente entre 1 y 2. La VVH se encuentra entre 10 h<sup>-1</sup> y 50 h<sup>-1</sup>.

Para una reacción de hidrogenación en la fase gaseosa, la presión está generalmente entre 1 y 3 MPa, la temperatura entre 40 y 120 °C, la relación molar (hidrógeno)/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) entre 0,1 y 4, preferiblemente entre 1 y 2 y la VVH (caudal de alimentación por volumen de catalizador) está entre 500 h<sup>-1</sup> y 5000 h<sup>-1</sup>.

En el caso de una hidrogenación selectiva de la gasolina de pirólisis, la relación molar (hidrógeno)/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) está generalmente entre 1 y 2, la temperatura está generalmente entre 40 °C y 200 °C, preferiblemente entre 50 y 180 °C, la VVH está generalmente entre 0,5 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 1 h<sup>-1</sup> y 5 h<sup>-1</sup> y la presión está generalmente entre 1,0 MPa y 6,5 MPa, preferiblemente entre 2,0 MPa y 3,5 MPa. El caudal de hidrógeno se ajusta para disponerlo en cantidad suficiente para, teóricamente, hidrogenar todos los compuestos poliinsaturados y mantener un exceso de hidrógeno en la salida del reactor. Para limitar el gradiente de temperatura en el reactor, puede ser ventajoso reciclar una fracción del efluente a la entrada y/o al medio del reactor. La gasolina de pirólisis corresponde a una sección cuyo punto de ebullición está generalmente entre 0 °C y 250 °C, preferiblemente entre 10 °C y 220 °C. Esta alimentación generalmente comprende la fracción C5-C12 con trazas de compuestos C3, C4, C13, C14, C15 (por ejemplo, entre el 0,1 y el 3 % en peso para cada una de estas fracciones). Por ejemplo, una alimentación formada por gasolina de pirólisis generalmente tiene la siguiente composición en % en peso: 8 a 12 % en peso de parafinas, 58 a 62 % en peso de compuestos aromáticos, 8 a 10 % en peso de monoolefinas, 18 a 22 % en peso de diolefinas y de 20 a 300 ppm en peso de azufre (partes por millón), formando todos los compuestos el 100 %.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que de ninguna manera presentan un carácter limitante.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Catalizador A (no de acuerdo con la invención)

Se prepara una solución acuosa de nitrato de paladio Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por dilución de 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich), con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte. El pH de esta solución es 0,74. Por microscopía electrónica de transmisión, no se pueden distinguir partículas de óxido de paladio.

Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

El catalizador A obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 450 °C bajo una corriente de aire con una VVH de 500 h<sup>-1</sup>. El catalizador A contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

5

Ejemplo 2: Catalizador B (no de acuerdo con la invención)

Se inserta una solución que contiene 0,57 g de sosa (Prolabo) en 15 ml de agua desmineralizada en 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de nítrico ácido (Aldrich). Esta solución se diluye a continuación con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte. El pH de esta solución es 1,4. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de óxido de paladio de 1 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Menos del 10 % de las partículas están en forma de aglomerados.

10

15

Esta solución a continuación se impregna en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

20

El catalizador B obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C, a continuación 2 horas a 300 °C y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000 h<sup>-1</sup>. El catalizador B contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

25

Ejemplo 3: Catalizador C (no de acuerdo con la invención)

Se añaden 0,31 g de una solución acuosa al 40 % en peso de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, Aldrich) con agitación a 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich). Esta solución se diluye con agua desmineralizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte en el que previamente se habían disuelto 1,11 g de sosa (Prolabo). La relación molar TBAOH/Pd en la solución de impregnación es igual a 0,1. El pH de la solución es 11,2. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de óxido de paladio de 1 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Más del 60 % de las partículas están en forma de aglomerados.

30

35

Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

40

El catalizador C obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C, a continuación 2 horas a 300 °C y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000 h<sup>-1</sup>. El catalizador C contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

45

Ejemplo 4: Catalizador D (no de acuerdo con la invención)

Se añaden con agitación 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich) a 18,29 g de una solución acuosa del 40 % en peso de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, Aldrich). Esta solución se diluye con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte. La relación molar TBAOH/Pd en la solución de impregnación es igual a 6. El pH de la solución es 8,2. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de óxido de paladio de 2 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Más del 90 % de las partículas están en forma de aglomerados.

50

55

Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

60

El catalizador D obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C y a continuación 2 horas a 300 °C, y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000 h<sup>-1</sup>. El catalizador D contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

65

Ejemplo 5: Catalizador E (no de acuerdo con la invención)



Se añaden 2,18 g de una solución acuosa de nitrato de paladio  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich) con agitación a 3,66 g de una solución acuosa del 40 % en peso de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, Aldrich). Esta solución se diluye con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte. La relación molar TBAOH/Pd en la solución de impregnación es igual a 6. El pH de esta solución es 10,1. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de óxido de paladio de 2 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Más del 80 % de las partículas están en forma de aglomerados.

Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

El catalizador E obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C y a continuación 2 horas a 300 °C, y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000  $\text{h}^{-1}$ . El catalizador E contiene el 0,1 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

#### Ejemplo 6: Catalizador F (no de acuerdo con la invención)

Se añaden con agitación 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich) a 20,76 g de una solución acuosa que contiene el 20 % en peso de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Aldrich). Esta solución se diluye con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte. La relación molar TEOH/Pd en la solución de impregnación es igual a 6. El pH de esta solución es 10,6. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de óxido de paladio de 2 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Más del 90 % de las partículas están en forma de aglomerados.

Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

El catalizador F obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C, a continuación 2 horas a 300 °C, y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000  $\text{h}^{-1}$ . El catalizador F contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

#### Ejemplo 7: Catalizador G

Se inserta una solución que contiene 0,81 g de sosa (Prolabo) y 0,68 g de dodecil sulfato de sodio (DS, Aldrich) en 15 ml de agua desmineralizada en 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich). Esta solución se diluye a continuación con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte. La relación molar DS/Pd en la solución de impregnación es igual a 0,5. El pH de esta solución es 1,71. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de óxido de paladio de 1 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Más del 70 % de las partículas están en forma de aglomerados.

Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

El catalizador G obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C y a continuación 2 horas a 300 °C y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000  $\text{h}^{-1}$ . El catalizador G contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

#### Ejemplo 8: Catalizador H

Se inserta una solución que contiene 0,81 g de sosa (Prolabo) y 0,82 g de dodecilsulfonato de sodio (DBS, Aldrich) en 15 ml de agua desmineralizada en 10,88 g de una solución acuosa de nitrato de paladio  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  que contiene el 10 % en peso de nitrato de paladio y el 10 % en peso de ácido nítrico (Aldrich). Esta solución se diluye a continuación con agua desionizada a un volumen que corresponde al volumen de poros del soporte de alúmina. La relación molar de DBS/Pd en la solución de impregnación es igual a 0,5. El pH de la solución es 1,74. Mediante microscopía electrónica de transmisión, los aglomerados de 20 a 100 nm se distinguen de las nanopartículas de

óxido de paladio de 1 a 3 nm de diámetro y de las nanopartículas de óxido de paladio aisladas entre sí de 1 a 3 nm de diámetro. Más del 70 % de las partículas están en forma de aglomerados.

5 Esta solución se impregna a continuación en 100 g de una alúmina con una superficie específica de 140 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,02 ml/g. Esta alúmina se encuentra en forma de cuentas cuyo diámetro promedio es de 3 mm.

10 El catalizador H obtenido se seca al aire a 120 °C y a continuación se calcina durante 2 horas a 150 °C, a continuación 2 horas a 200 °C, a continuación 2 horas a 300 °C y a continuación 2 horas a 450 °C bajo una corriente de una mezcla de aire al 25 % en volumen y nitrógeno al 75 % en volumen con una VVH de 2000 h<sup>-1</sup>. El catalizador H contiene el 0,5 % en peso de Pd en relación con el peso del soporte.

Ejemplo 9: Prueba catalítica de hidrogenación de una mezcla de estireno e isopreno

15 Antes del ensayo catalítico, los catalizadores A, B, C, D, E, F, G y H se tratan bajo una corriente de hidrógeno con una VVH de 500 h<sup>-1</sup> con un aumento de temperatura de 300 °C/h y un cambio gradual a una temperatura final de 150 °C durante 2 horas.

20 Los catalizadores se someten a continuación a una prueba de hidrogenación en un reactor por lotes perfectamente agitado del tipo "Grignard". Para hacer esto, 4 ml de cuentas de catalizador reducidas se fijan en una cesta anular alrededor del móvil agitador, protegidas del aire. Las cestas utilizadas en los reactores son del tipo Robinson Mahonnay.

25 La hidrogenación se lleva a cabo en la fase líquida.

La composición de la alimentación es la siguiente: 8 % en peso de estireno, 8 % en peso de isopreno, 74 % de n-heptano.

30 La prueba se lleva a cabo bajo una presión constante de 3,5 MPa de hidrógeno y a una temperatura de 45 °C.

Los productos de la reacción se analizan por cromatografía de gases.

35 Las actividades catalíticas se expresan en moles de H<sub>2</sub> consumidos por minuto y por gramo de paladio y se informan en la Tabla 1.

Tabla 1: Actividades medidas en la hidrogenación de una mezcla de estireno-isopreno

| Catalizador                                    | Actividad* |
|--|------------|
| Catalizador A (no de acuerdo con la invención) | 1,84       |
| Catalizador B (no de acuerdo con la invención) | 2,73       |
| Catalizador C (no de acuerdo con la invención) | 4,29       |
| Catalizador D (no de acuerdo con la invención) | 6,43       |
| Catalizador E (no de acuerdo con la invención) | 10,70      |
| Catalizador F (no de acuerdo con la invención) | 6,82       |
| Catalizador G                                  | 6,38       |
| Catalizador H                                  | 5,89       |

\* en (moles de H<sub>2</sub>)/[min × (gramo de paladio)]

40 Los catalizadores G y H según la invención son aproximadamente 1,5 a 6 veces más activos que los catalizadores A y B no según la invención.

Ejemplo 10: Distribución de la fase metálica en el soporte

45 Para analizar la distribución de la fase metálica en el soporte, se mide un espesor de la corteza por microsonda de Castaing (o microanálisis por microsonda electrónica). El dispositivo utilizado es un CAMECA XS100, equipado con cuatro cristales monocromadores que permiten el análisis simultáneo de cuatro elementos. La técnica de análisis por microsonda de Castaing consiste en la detección de la radiación X emitida por un sólido después de la excitación de sus elementos por un haz de electrones de alta energía. Para los fines de esta caracterización, las cuentas de catalizador están incrustadas en almohadillas de resina epoxídica. Estas almohadillas se pulen hasta que alcanzan el corte al diámetro de las cuentas y se metalizan por evaporación de metal por deposición de carbono. La sonda electrónica se escanea a lo largo del diámetro de cinco cuentas para obtener el perfil de distribución promedio de los elementos constituyentes de los sólidos.

55 Para medir un espesor de la corteza que es significativo para la mayoría de las partículas de paladio, el espesor de la corteza puede definirse alternativamente como la distancia al borde del grano que contiene el 80 % en peso de paladio. A partir del perfil de distribución obtenido por la microsonda de Castaing ("c(x)"), podemos calcular la

cantidad acumulada de Pd en el grano en función de la distancia "y" al borde del grano del radio "r". Para una cuenta:

$$Q(y) = \int_{-r}^{-y} c(x) \cdot 4 \cdot \pi \cdot x^2 \cdot dx + \int_y^r c(x) \cdot 4 \cdot \pi \cdot x^2 \cdot dx$$

5 Q(r) que corresponde a la cantidad total de Pd en el grano. La siguiente ecuación se resuelve numéricamente sobre y para obtener el espesor de la corteza al 80 % en peso de paladio:

$$\frac{Q(y)}{Q(r)} = 0,8$$

10 Los espesores de la corteza de los diversos catalizadores se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Espesores de la corteza metálica medidos por microsonda de Castaing

| Catalizador                                    | Espesor de la corteza (en $\mu\text{m}$ ) que comprende el 80 % en peso de Pd* |
|--|--|
| Catalizador A (no de acuerdo con la invención) | 125  |
| Catalizador B (no de acuerdo con la invención) | 73   |
| Catalizador C                                  | 54   |
| Catalizador D                                  | 36   |
| Catalizador E                                  | 21   |
| Catalizador F                                  | 35   |
| Catalizador G                                  | 38   |
| Catalizador H                                  | 43   |

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un catalizador que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) preparar una suspensión acuosa coloidal de aglomerados de nanopartículas de óxido metálico, obteniéndose dicha suspensión acuosa coloidal por hidrólisis en solución acuosa, en ausencia de un agente reductor y en ausencia de un disolvente orgánico, de al menos una sal de un precursor metálico y en presencia de al menos un agente aglomerante, seleccionándose dicho metal de dicha sal del precursor metálico del grupo formado por paladio y níquel, siendo dicho agente aglomerante un agente aglomerante aniónico seleccionado del grupo formado por dodecilsulfato de sodio y dodecibencenosulfonato de sodio, la relación molar entre el agente aglomerante y la sal de un precursor metálico que se encuentra entre 0,001 y 100, la preparación de dicha suspensión coloidal que se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 50 °C bajo condiciones de presión normal (presión atmosférica), y el pH de la solución coloidal que es inferior al punto de carga cero del óxido metálico; la suspensión coloidal de aglomerado, que se prepara de esa manera, es tal que entre el 20 % y el 95 % en número de nanopartículas de óxido metálico están en forma de aglomerados, el tamaño de dichos aglomerados que está comprendido entre 20 y 200 nm medido por microscopía electrónica de transmisión (MET),
- 10 (b) depositar dicha suspensión acuosa coloidal de aglomerados obtenidos en la etapa (a) sobre un soporte poroso, y
- 15 (c) secar el producto obtenido en la etapa (b).
- 20

2. Un proceso de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además después de la etapa (c) al menos una etapa (d) para la calcinación del producto obtenido en la etapa (c).

3. Un proceso de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además y después de una de las etapas (c) o (d) al menos una etapa para la reducción del producto obtenido en la etapa (c) o (d).

25

4. Un proceso de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha sal de un precursor metálico se selecciona del grupo formado por un haluro, un óxido, un hidróxido, un nitrato y un sulfato del metal.

30

5. Un proceso de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación molar entre el agente aglomerante y la sal de un precursor metálico está entre 0,001 y 100; preferiblemente entre 0,01 y 50 y aún más preferiblemente entre 0,02 y 10.

35

6. Un proceso de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la operación de hidrólisis se lleva a cabo mediante neutralización con al menos un ácido inorgánico.