

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 519**

51 Int. Cl.:

B01J 21/04	(2006.01)	C10G 45/48	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)		
B01J 23/755	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
B01J 35/10	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		
C07C 5/09	(2006.01)		
C07C 5/11	(2006.01)		
C10G 45/36	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2020** **PCT/EP2020/070078**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2021** **WO21018600**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2020** **E 20739701 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023** **EP 4003587**

54 Título: **Catalizador que comprende una fase activa de níquel en forma de pequeñas partículas repartidas en una corteza y una aleación de níquel y cobre**

30 Prioridad:

31.07.2019 FR 1908724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2024

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR

72 Inventor/es:

DUBREUIL, ANNE-CLAIRE y
BOUALLEG, MALIKA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 958 519 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador que comprende una fase activa de níquel en forma de pequeñas partículas repartidas en una corteza y una aleación de níquel y cobre

Campo técnico

La presente invención se refiere a un catalizador metálico soportado a base de níquel y cobre destinado particularmente a la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, y más particularmente, a la hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados o a la hidrogenación de aromáticos.

Estado de la técnica

Los compuestos orgánicos monoinsaturados tales como, por ejemplo, el etileno y el propileno, son la fuente de la fabricación de polímeros, materiales plásticos y otros productos químicos de valor añadido. Estos compuestos se obtienen a partir de gas natural, nafta o gasoil que se han tratado mediante procedimientos de craqueo por vapor o craqueo catalítico. Estos procedimientos se operan a alta temperatura y producen, además de los compuestos monoinsaturados buscados, compuestos orgánicos poliinsaturados tales 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 de gasolina C5+ (gasolinas que contienen compuestos hidrocarbonados que tienen 5 átomos de carbono o más), en particular compuestos estirénicos o indénicos. Estos compuestos poliinsaturados son muy reactivos y llevan a reacciones parásitas en las unidades de polimerización. Por lo tanto, es necesario eliminarlos antes de valorizar estos recortes.

La hidrogenación selectiva es el principal tratamiento desarrollado para eliminar específicamente los compuestos poliinsaturados indeseables de estas cargas de hidrocarburos. Permite la conversión de compuestos poliinsaturados en los alquenos o aromáticos correspondientes evitando su saturación total y por lo tanto la formación de los alcanos o naftenos correspondientes.

Los catalizadores de hidrogenación selectiva se basan generalmente en metales del grupo VIII de la tabla periódica, preferentemente el paladio o el níquel. El metal se presenta en forma de partículas metálicas depositadas sobre un soporte. El contenido de metal, el tamaño de las partículas de metal y la repartición de la fase activa en el soporte pertenecen a los criterios que tienen importancia en la actividad y selectividad de los catalizadores.

La repartición macroscópica de las partículas metálicas en el soporte constituye un criterio importante, principalmente en el ámbito de reacciones rápidas y consecutivas tales como las hidrogenaciones selectivas. Es generalmente deseable que estos elementos se sitúen en una corteza en la periferia del soporte para evitar los problemas de transferencia de material intragranular que podrían conducir a defectos de actividad y una pérdida de selectividad. Tales catalizadores se denominan también catalizadores "eggshell" según la terminología anglosajona. Tales catalizadores son ampliamente conocidos en el caso de los catalizadores de hidrogenación selectiva a base de paladio. En efecto, gracias al bajo contenido de paladio (generalmente menos de 1% en peso (1% en peso) de paladio con respecto al catalizador) y a procedimientos de preparación adaptados, se puede obtener una fina corteza de paladio en la periferia de los granos de soporte (FR2922784, US2010/217052).

Se propone frecuentemente sustituir el paladio por níquel, un metal menos activo que el paladio que, por lo tanto, es necesario tener en cantidades mayores en el catalizador. Así, los catalizadores a base de níquel tienen generalmente un contenido en metal entre 5 y 50% en peso de níquel con respecto al catalizador. En estos catalizadores, el níquel se reparte generalmente de forma homogénea dentro del soporte. Una de las posibles vías para mejorar estos catalizadores en términos de actividad y selectividad es controlar la repartición del níquel dentro del soporte depositando el níquel de forma más concentrada sobre una corteza, en la periferia del soporte. Tales catalizadores son conocidos por el estado de la técnica.

El documento US 4 519 951 describe un catalizador de tipo "eggshell" con níquel sobre un soporte poroso que tiene un volumen poroso de los poros cuyo tamaño es inferior a 11,7 nm de al menos 0,2 ml/g, y un volumen poroso de los poros superior a 11,7 nm de al menos 0,1 ml/g. Más de 50% del níquel se encuentra en una corteza cuyo grosor es igual a 0,15 veces el radio del soporte. Este catalizador se utiliza para la hidrogenación de las materias grasas.

El documento CN101890351 describe un catalizador soportado de níquel en el que más de 90% del níquel se encuentra en una corteza de 700 µm de grosor. El catalizador se prepara usando una disolución de amoníaco para disolver la sal de níquel. Estos catalizadores se utilizan en una aplicación de hidrogenación selectiva.

El documento US2012/0065442 describe un catalizador soportado de níquel en el que la repartición de tamaño de los cristallitos de níquel es bimodal con 30 a 70% de los cristallitos de níquel que tienen un tamaño promedio (diámetro) de 1,0 a 2,5 nm, teniendo el resto cristallitos de níquel un tamaño medio (diámetro) de 3,0 a 4,5 nm. El níquel se reparte tanto sobre una corteza con un grosor de 3 a 15% del diámetro como en el núcleo, siendo la relación de concentración

de níquel entre la corteza y el núcleo comprendida entre 3,0:1 y 1,3:1. Al menos 75% del volumen poroso se encuentra en poros que tienen un tamaño de más de 5,0 nm.

La solicitud FR3064500 divulga un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII y un soporte que comprende al menos un óxido refractario seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina y sílice-alúmina, siendo obtenido dicho catalizador mediante un procedimiento de preparación que comprende al menos las siguientes etapas:

a) poner en contacto dicho soporte poroso con al menos una disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico;

b) poner en contacto dicho soporte poroso con al menos una disolución que contiene al menos un precursor de metal del grupo VIII;

llevándose a cabo las etapas a) y b) por separado, en cualquier orden o simultáneamente;

c) secar el soporte impregnado a una temperatura comprendida entre 15°C y menor o igual a 250°C;

d) calcinar el soporte seco resultante de la etapa c) a una temperatura superior a 250°C pero inferior a 900°C.

La solicitud FR2927267 divulga un procedimiento para preparar un catalizador de hidrogenación selectiva que comprende al menos las siguientes etapas:

a) suministrar un gel de alúmina del tipo hidrargilita;

b) moldear al gel de la etapa a) mediante calcinación instantánea, trituración, lavado y granulación;

c) someter el gel de alúmina moldeado obtenido al final de la etapa b) a un tratamiento térmico que comprende al menos una etapa de tratamiento hidrotermal en un autoclave en presencia de una disolución ácida a una temperatura de 200°C y luego se lleva a cabo una etapa de calcinación a una temperatura de 950°C para obtener un soporte de alúmina;

d) impregnar el soporte de alúmina obtenido al final de la etapa c) con una disolución acuosa de nitrato de níquel para obtener un precursor de catalizador;

e) secar el precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d) a una temperatura de 120°C;

e') calcinar el precursor de catalizador obtenido al final de la etapa e) a una temperatura de 450°C para obtener un catalizador;

f) poner en contacto el catalizador obtenido al final de la etapa e') con al menos una disolución que contiene ácido fórmico;

g) realizar un tratamiento termal del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa f) a una temperatura de 150°C.

La solicitud FR3076746 divulga un procedimiento para preparar un catalizador que comprende una matriz de óxido y una fase activa que comprende níquel que comprende las siguientes etapas:

- preparar un óxido poroso de aluminio calcinado;

- mezclar el óxido poroso de aluminio calcinado obtenido con al menos una disolución que comprende al menos un precursor de níquel para obtener una pasta, a una concentración de níquel deseada para obtener sobre el catalizador secado o calcinado un contenido comprendido entre 10 y 35% en peso de níquel con respecto al peso total del catalizador;

- moldear la pasta obtenida;

- secar la pasta moldeada obtenida a una temperatura inferior a 250°C para obtener un precursor de catalizador seco;

- impregnar el precursor de catalizador secado obtenido con al menos una disolución que comprende al menos un precursor de níquel, para obtener un precursor de catalizador impregnado;

- secar el precursor de catalizador impregnado obtenido a una temperatura inferior a 250°C para obtener un catalizador secado.

La patente US5948942 enseña que la presencia de cobre en un catalizador de níquel puede permitir la mejora de los rendimientos en la hidrogenación selectiva de dienos modificando la reducibilidad del níquel.

En la publicación "Gamma-alumina supported Cu-Ni bimetallic catalysts: Characterization and selective hydrogenation of 1,3-butadiene", Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 80, núm. 1, 1 de febrero de 2002 (2002-02-01), páginas 63-70, Min Kang et al enseñan que la introducción de cobre en un catalizador de níquel sobre un soporte de alúmina conduce a un efecto de aleación en la formación de una fase mixta cobre-níquel y a la disminución de la temperatura de reducción del catalizador.

Objetos de la invención

Sorprendentemente, la solicitante ha descubierto que, aplicando un tratamiento hidrotermal específico después de la adición de un aditivo orgánico particular a un catalizador a base de níquel y cobre (y en el que se forma una aleación a base de níquel y cobre sobre el soporte) que comprende un soporte de alúmina obtenido según un método muy particular, se obtiene un catalizador en el que al menos una parte del níquel está repartida sobre una corteza en la periferia del soporte, estando la otra parte del níquel repartida en el núcleo del catalizador. Sin querer quedar ligado a una teoría alguna, el tratamiento hidrotermal llevado a cabo después de la etapa de poner en contacto un aditivo orgánico específico con el catalizador a base de níquel y de cobre sobre un soporte de alúmina particular, que se ha sometido a un tratamiento hidrotermal en presencia de una disolución ácida, parece hacer que el níquel migre al menos en parte desde el interior del soporte hacia la periferia del soporte, formando así una corteza de níquel. Además, la solicitante constató que durante la preparación del catalizador, la realización de una etapa de poner en contacto el soporte con una disolución que contiene simultáneamente un precursor metálico a base de cobre y un precursor metálico a base de níquel seguida de una etapa de secado y de reducción en presencia de un gas reductor a baja temperatura (comprendida entre 150°C y 250°C) permite obtener una aleación de níquel-cobre (en forma reducida) que permite, de manera inesperada, mejorar fuertemente la reducibilidad de la fase activa de níquel sobre el soporte. Por otro lado, la presencia de cobre en el catalizador permite mantener una buena actividad y una vida útil más larga del catalizador cuando este último se pone en contacto con una carga hidrocarbonada que comprende azufre. En efecto, en comparación con el níquel, el cobre presente en el catalizador captura más fácilmente los compuestos azufrados comprendidos en la carga, lo que limita el envenenamiento irreversible de los sitios activos.

La presente invención se refiere así a un nuevo tipo de catalizador que, debido a su procedimiento de preparación específico, permite obtener un catalizador que comprende rendimientos al menos tan buenos, o incluso mejores, en términos de actividad y selectividad en el ámbito de reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados o de hidrogenación de aromáticos poliinsaturados, utilizando al mismo tiempo una cantidad de fase de níquel inferior a la típicamente utilizada en el estado de la técnica, lo que se debe a una mejor repartición de la fase activa de níquel en el soporte, haciendo esta última más accesible a los reactivos así como un tamaño de partícula de níquel inferior a 7 nm, lo que confiere una actividad intrínseca del níquel aún más importante. La presencia de una aleación de NiCu permite también realizar una etapa de reducción de los elementos metálicos en presencia de un gas reductor a temperaturas más bajas y tiempos de reacción más cortos que los habitualmente utilizados en la técnica anterior. Ventajosamente, recurrir a condiciones de realización menos severas que en la técnica anterior permite realizar directamente la etapa de reducción dentro del reactor en el que se desea realizar la hidrogenación selectiva de las fracciones poliinsaturados.

Un primer objeto según la invención se refiere a un catalizador que comprende níquel y cobre, en una proporción de 1 y de 50% en peso de elemento níquel con respecto al peso total del catalizador, y un segundo elemento metálico de cobre, en una proporción de 0,5 a 15% en peso de elemento cobre con respecto al peso total del catalizador, y un soporte de alúmina, caracterizándose dicho catalizador por que:

- el níquel está repartido al mismo tiempo sobre una corteza en la periferia del soporte como en el núcleo del soporte, siendo el grosor de dicha corteza comprendido entre 2% y 15% del diámetro del catalizador;
- la relación de densidad del níquel entre la corteza y el núcleo es estrictamente superior a 3;
- dicha corteza comprende más de 25% en peso del elemento níquel con respecto al peso total de níquel contenido en el catalizador;
- la relación molar entre níquel y cobre está comprendida entre 0,5 y 5;
- al menos una parte del níquel y del cobre está en forma de una aleación de níquel-cobre;
- el contenido de níquel comprendido en la aleación de níquel-cobre está comprendido entre 0,5 y 15% en peso en elemento níquel con respecto al peso total del catalizador,
- el tamaño de las partículas de níquel en el catalizador es inferior a 7 nm. Ventajosamente, la relación de densidad en níquel entre la corteza y el núcleo está comprendida entre 3,8 y 15.

Ventajosamente, dicha corteza comprende más de 40% en peso del elemento níquel con respecto al peso total de níquel contenido en el catalizador.

5 Ventajosamente, el intervalo de transición entre el núcleo y la corteza del catalizador está comprendido entre 0,05% y 3% del diámetro del catalizador.

10 Ventajosamente, el contenido de azufre del soporte de alúmina está comprendido entre 0,001% y 2% en peso con respecto al peso total del soporte de alúmina, y el contenido de sodio de dicho soporte de alúmina está comprendido entre 0,001% y 2% en peso con respecto al peso total de dicho gel de alúmina.

Ventajosamente, el grosor de dicha corteza está comprendido entre 2,5% y 12% del diámetro del catalizador.

Ventajosamente, la relación de densidad de níquel entre la corteza y el núcleo es superior a 3,5.

15 Otro objeto según la invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador según la invención, caracterizándose dicho procedimiento por que:

a) se proporciona un gel;

20 b) se moldea el gel de alúmina de la etapa a);

25 c) se somete el gel de alúmina moldeado obtenido al final de la etapa b) a un tratamiento térmico que comprende al menos una etapa de tratamiento hidrotermal en un autoclave en presencia de una disolución ácida, a una temperatura comprendida entre 100 y 800°C, y al menos una etapa de calcinación, a una temperatura comprendida entre 400 y 1500°C, llevada a cabo después de la etapa de tratamiento hidrotermal, para obtener un soporte de alúmina;

d) se lleva a cabo la secuencia de las siguientes subetapas:

30 d1) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos un precursor de níquel para obtener un precursor de catalizador,

d2) secar el precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d1) a una temperatura inferior a 250°C;

35 d3) poner en contacto el precursor de catalizador secado obtenido al final de la etapa d2) con al menos una disolución que contiene al menos un aditivo orgánico escogido entre los aldehídos que contienen 1 a 14 átomos de carbono por molécula, las cetonas o policetonas que contienen 3 a 18 átomos de carbono por molécula, los éteres y ésteres que contienen 2 a 14 átomos de carbono por molécula, los alcoholes o polialcoholes que contienen 1 a 14 átomos de carbono por molécula, y los ácidos carboxílicos o poliácidos carboxílicos que contienen 1 a 14 átomos de carbono por molécula, siendo la relación molar entre el aditivo orgánico y el níquel superior a 0,05 mol/mol;

40 d4) llevar a cabo un tratamiento hidrotermal del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d3) a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas bajo un flujo gaseoso que comprende entre 5 y 650 gramos de agua por kg de gas seco;

45 e) llevar a cabo la secuencia de las siguientes subetapas:

50 e1) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos una disolución que contiene al menos un precursor de cobre y un precursor de níquel a una concentración de níquel deseada para obtener un contenido comprendido entre 0,5 y 15% en peso en el catalizador final de elemento níquel con respecto a el peso total del catalizador final;

55 e2) llevar a cabo al menos una etapa de secado del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa e1) a una temperatura inferior a 250°C;

llevándose a cabo las etapas d) y e) por separado en cualquier orden,

60 f) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos una disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico, o al menos una función alcohol, o al menos una función éster, o al menos una función amida, o al menos una función amina,

65 llevándose a cabo la etapa f), bien al mismo tiempo que la subetapa d1) de la etapa d), o antes o después de la etapa d), pero antes de la etapa g), entendiéndose que cuando la etapa f) se lleva a cabo antes o después de la etapa d), entonces dicha etapa f) incluye secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 250°C después de poner el soporte en contacto con dicha disolución que comprende al menos un compuesto orgánico;

g) reducir el precursor de catalizador resultante de las etapas a) a f) poniendo en contacto dicho precursor de catalizador con un gas reductor a una temperatura superior o igual a 150°C e inferior a 250°C.

Ventajosamente, la relación molar entre dicho compuesto orgánico introducido en la etapa f) y el elemento níquel también introducido en la etapa d1) está comprendida entre 0,01 y 5,0 mol/mol.

Ventajosamente, las etapas d1) y f) se llevan a cabo simultáneamente.

Ventajosamente, el compuesto orgánico de la etapa f) se elige entre el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido tartrónico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido pirúvico, el ácido levulínico, el etilenglicol, el propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, el glicerol, el xilitol, el manitol, el sorbitol, el glicol, la glucosa, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, la formamida, la N-metilformamida, la acetamida, N-metilacetamida, la N,N-dimetilmetanamida, la 2-pirrolidona, la γ -lactama, la lactamida, la urea, la alanina, la arginina, la lisina, la prolina, la serina, EDTA. Ventajosamente, el precursor de cobre se elige entre el acetato de cobre, el acetilacetato de cobre, el nitrato de cobre, el sulfato de cobre, el cloruro de cobre, el bromuro de cobre, el yoduro de cobre o el fluoruro de cobre.

Ventajosamente, en la etapa d3), el aditivo orgánico se elige entre ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido malónico, etanol, metanol, formiato de etilo, formiato de metilo, paraldehído, acetaldehído, ácido gamma-valerolactónico, glucosa, sorbitol y trioxano.

Ventajosamente, la relación molar entre el aditivo orgánico introducido en la etapa d2) y el níquel está comprendida entre 0,1 y 5 mol/mol.

Ventajosamente, el compuesto orgánico de la etapa f) es diferente del aditivo orgánico de la etapa d2).

Otro objeto según la invención se refiere a un procedimiento de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados que contienen al menos 2 átomos de carbono por molécula contenidos en una carga de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 300°C, procedimiento el cual se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa, a una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,1 y 10, y a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 0,1 y 200 h⁻¹ cuando el procedimiento se lleva a cabo en fase líquida, o a una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,5 y 1000 y a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 100 y 40000 h⁻¹ cuando el procedimiento se lleva a cabo en fase gaseosa, en presencia de un catalizador según la invención.

Otro objeto según la invención se refiere a un procedimiento de hidrogenación de al menos un compuesto aromático o poliaromático contenido en una carga de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 650°C, llevándose a cabo dicho procedimiento en fase gaseosa o en fase líquida, a una temperatura comprendida entre 30 y 350°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 20 MPa, a una relación molar hidrógeno/(compuestos aromáticos a hidrogenar) comprendida entre 0,1 y 10, y a una velocidad volumétrica horaria V.V.H. comprendida entre 0,05 y 50 h⁻¹, en presencia de un catalizador según la invención.

Descripción de la figura

La Figura 1 es un esquema que representa la repartición de níquel en el catalizador. El eje de abscisas corresponde al grosor del catalizador, medido desde el borde del catalizador (en μm). El eje de ordenadas corresponde a la densidad del níquel (en gramos de Ni/mm³). El níquel se reparte al mismo tiempo sobre una corteza en la periferia del soporte, de grosor ep1, como en el núcleo del soporte. La densidad del níquel en la corteza d_{corteza} es superior a la densidad del níquel en el núcleo del soporte d_{núcleo}. El intervalo de transición entre el núcleo y la corteza del catalizador tiene un grosor anotado ep2-ep1.

Descripción detallada de la invención

1. Definiciones

A continuación, se dan los grupos de elementos químicos según la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, editor CRC press, redactor jefe DR 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 IUPAC.

En la presente descripción, se entiende según la convención IUPAC, por microporos los poros cuyo diámetro es inferior a 2 nm, es decir 0,002 μm ; por mesoporos los poros cuyo diámetro es mayor o igual a 2 nm, es decir 0,002 μm y menor o igual a 50 nm, es decir 0,05 μm , y por macroporos los poros cuyo diámetro es mayor a 50 nm, es decir 0,05 μm .

Con el fin de analizar la repartición de la fase metálica sobre el soporte, se mide el grosor de la corteza mediante una microsonda de Castaing (o un microanálisis mediante 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 tras la excitación de sus elementos mediante un haz de electrones de altas energías. Para los fines de esta caracterización, los granos de catalizador están revestidos en transmisores de resina epoxi. Estos transmisores se pulen hasta alcanzar la fracción al diámetro de las bolas o se extruyen, después se metalizan mediante deposición de carbón en un evaporador metálico. La sonda electrónica recorre el diámetro de cinco bolas o se extruyen para obtener el perfil de repartición medio de los elementos constituyentes de los sólidos. Este método, bien conocido por el experto en la técnica, se define en la publicación de L. Sorbier et al. "Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA" Materials Science and Engineering 32 (2012). Permite establecer el perfil de repartición de un elemento dado, aquí el níquel, dentro del grano. Por otro lado, la concentración de Ni se define para cada medida y por lo tanto para cada paso de análisis. La densidad de Ni dentro del grano se define por lo tanto como la concentración de Ni por mm^3 .

El volumen poroso total se mide mediante porosimetría de mercurio según la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de humectación de 140° , por ejemplo mediante un dispositivo modelo Autopore III™ de la marca Micromeritics™.

La superficie específica BET se mide mediante fisisorción de nitrógeno según la norma ASTM D3663-03, método descrito en el documento Rouquerol. F.; Rouquerol J.; Singh K. "Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999.

Se define también el diámetro promedio mesoporoso como el diámetro tal que todos los poros, entre todos los poros que constituyen el volumen mesoporoso, de tamaño inferior a este diámetro constituyen 50% del volumen mesoporoso total determinado por intrusión con un porosímetro de mercurio.

Se entiende por "tamaño de partículas de níquel" el diámetro de los cristallitos de níquel en forma de óxido. El diámetro de los cristallitos de níquel en forma de óxido se determina mediante difracción de rayos X, a partir del ancho de la línea de difracción situada en el ángulo $2\theta = 43^\circ$ (es decir según la dirección cristalográfica [200]) con la ayuda de la relación de Scherrer. Este método, utilizado en la difracción de rayos X sobre polvos o muestras policristalinas que relaciona el ancho a media altura de los picos de difracción con el tamaño de las partículas, se describe detalladamente en la referencia: Appl. Cristal. (1978), 11, 102-113 "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", JI Langford y AJC Wilson.

El contenido de níquel y de cobre se mide por fluorescencia X.

2. Catalizador

La invención se refiere a un catalizador a base de níquel y cobre, a razón de 1 y 50% en peso de elemento níquel con respecto al peso total del catalizador, y de 0,5 a 15% en peso de elemento cobre con respecto a el peso total del catalizador, y un soporte de alúmina, caracterizándose dicho catalizador por que:

- el níquel se reparte tanto sobre una corteza en la periferia del soporte como en el núcleo del soporte, siendo el grosor de la corteza (también denominada ep1) comprendido entre 2% y 15% del diámetro del catalizador, preferentemente entre 2,5% y 12% del diámetro del catalizador, incluso más preferiblemente entre 3% y 10% del diámetro del catalizador, e incluso más preferiblemente entre 3% y 7,5% del diámetro del catalizador;
- la relación de densidad de níquel entre la corteza y el núcleo (también denominada aquí $d_{\text{corteza}}/d_{\text{núcleo}}$) es estrictamente superior a 3, preferentemente superior a 3,5, y preferentemente comprendida entre 3,8 y 15;
- dicha corteza comprende más de 25% en peso de elemento níquel con respecto al peso total de níquel contenido en el catalizador, preferiblemente más de 40% en peso, más preferiblemente entre 45% y 90% en peso, e incluso más preferiblemente entre 60 y 90% en peso;
- la relación molar entre níquel y cobre está comprendida entre 0,5 y 5 mol/mol, preferentemente comprendida entre 0,7 y 4,5 mol/mol, más preferentemente entre 0,9 y 4 mol/mol;
- al menos una parte del níquel y del cobre se presenta en forma de una aleación de níquel-cobre, que corresponde ventajosamente a la fórmula Ni_xCu_y con x comprendido entre 0,1 y 0,9, e y comprendido entre 0,1 y 0,9;
- el contenido de níquel comprendido en la aleación de cobre-níquel está comprendido entre 0,5 y 15% en peso de elemento níquel con respecto al peso total del catalizador, preferiblemente entre 1 y 12% en peso, y más preferiblemente entre 1 y 10% en peso;
- el tamaño de las partículas de níquel, medido en forma de óxido, en el catalizador es inferior a 7 nm, preferentemente inferior a 5 nm, más preferentemente inferior a 4 nm e incluso más preferentemente inferior a 3 nm.

Ventajosamente, el intervalo de transición entre el núcleo y la corteza del catalizador (también denominado aquí intervalo de transición núcleo/corteza, o ep2-ep1 según las notaciones de la Figura 1), relacionado a la variación de la densidad del níquel medida a lo largo del grosor del catalizador desde el borde del catalizador hasta el centro del catalizador es muy pronunciado. Preferiblemente, el intervalo de transición núcleo/corteza está comprendido entre 0,05% y 3% del diámetro del catalizador, preferiblemente entre 0,5% y 2,5% del diámetro del catalizador.

El contenido de níquel en dicho catalizador según la invención está ventajosamente comprendido entre 1 y 50% en peso con respecto al peso total del catalizador, más preferiblemente entre 2 y 40% en peso y aún más preferiblemente entre 3 y 35% en peso y aún más preferiblemente entre 5 y 25% en peso con respecto al peso total del catalizador

El contenido de cobre está comprendido entre 0,5 y 15% en peso de elemento cobre con respecto al peso total del catalizador, preferiblemente comprendido entre 0,5 y 12% en peso, preferiblemente comprendido entre 0,75 y 10% en peso, y aún más preferiblemente entre 1 y 9% en peso.

El catalizador según la invención puede calificarse de catalizador "semi-eggshell" en el que la concentración de níquel es mayor en la periferia del soporte que en el núcleo del soporte, siendo dicha concentración de níquel en el núcleo del soporte no nula.

La superficie específica del catalizador está generalmente comprendida entre 10 m²/g y 200 m²/g, preferiblemente entre 25 m²/g y 110 m²/g, más preferiblemente entre 40 m²/g y 100 m²/g.

El volumen poroso total del catalizador está generalmente comprendido entre 0,1 y 1 ml/g, preferentemente entre 0,2 ml/g y 0,8 ml/g, y de manera especialmente preferida comprendido entre 0,3 ml/g y 0,7 ml/g.

La fase activa del catalizador no comprende ningún metal del grupo VIB. En particular, no comprende molibdeno o tungsteno.

Dicho catalizador (y el soporte utilizado para la preparación del catalizador) está en forma de granos que tienen ventajosamente un diámetro comprendido entre 0,5 y 10 mm. Los granos pueden tener todas las formas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo forma de bolas (que tienen preferiblemente un diámetro comprendido entre 1 y 8 mm), de extruidos, de comprimidos, de cilindros huecos. Preferiblemente, el catalizador (y el soporte usado para la preparación del catalizador) están en forma de extruidos con un diámetro comprendido entre 0,5 y 10 mm, preferiblemente entre 0,8 y 3,2 mm, y muy preferiblemente entre 1,0 y 2,5 mm, y una longitud comprendida entre 0,5 y 20 mm. Se entiende por "diámetro" de los extruidos el diámetro del círculo circunscrito por la sección transversal de estos extruidos. Ventajosamente, el catalizador puede presentarse en forma de extruidos cilíndricos, multilobulados, trilobulados o cuadrilobulados. Preferiblemente su forma será trilobulada o cuadrilobulada. La forma de los lóbulos se puede ajustar según todos los métodos conocidos en la técnica anterior.

3. Soporte

Las características de la alúmina, mencionadas en esta sección, corresponden a las características de la alúmina antes de la impregnación de la fase activa de níquel, es decir, del soporte de alúmina obtenido al final de la etapa c) del procedimiento de preparación del catalizador según la invención.

Según la invención, el soporte es una alúmina, es decir que el soporte comprende al menos 95%, preferiblemente al menos 98%, y de manera particularmente preferida al menos 99% en peso de alúmina con respecto al peso del soporte. La alúmina tiene generalmente una estructura cristalográfica del tipo alúmina delta, gamma o theta, sola o en mezcla.

Según la invención, el soporte de alúmina puede comprender impurezas tales como óxidos metálicos de los grupos IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA según la clasificación CAS, preferentemente sílice, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de zinc, óxido de magnesio y óxido de calcio, o también metales alcalinos, preferentemente litio, sodio o potasio, y/o metales alcalinotérreos, preferentemente magnesio, calcio, estroncio o bario, o incluso azufre.

Ventajosamente, el contenido de azufre del soporte de alúmina está comprendido entre 0,001% y 2% en peso con respecto al peso total del soporte de alúmina, y el contenido de sodio de dicho soporte de alúmina está comprendido entre 0,001% y 2% en peso con respecto al peso total del soporte de dicho gel de alúmina.

La superficie específica de la alúmina está generalmente comprendida entre 10 m²/g y 250 m²/g, preferiblemente entre 30 m²/g y 200 m²/g, más preferiblemente entre 50 m²/g y 150 m²/g.

El volumen poroso de la alúmina está generalmente comprendido entre 0,1 ml/g y 1,2 ml/g, preferiblemente entre 0,3 ml/g y 0,9 ml/g, y muy preferiblemente entre 0,5 ml/g y 0,9 ml/g.

Procedimiento de preparación del catalizador.

Otro objeto según la invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador según la invención que comprende al menos las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar un gel de alúmina;
- b) moldear el gel de alúmina de la etapa a);
- 10 c) someter el gel de alúmina moldeado obtenido al final de la etapa b) a un tratamiento térmico que comprende al menos una etapa de tratamiento hidrotermal en un autoclave en presencia de una disolución ácida, a una temperatura comprendida entre 100 y 800°C, y al menos una etapa de calcinación, a una temperatura comprendida entre 400 y 1500°C, realizada después de la etapa de tratamiento hidrotermal, para obtener un soporte de alúmina;
- 15 d) llevar a cabo la secuencia de las siguientes etapas:
 - d1) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos un precursor de la fase activa de níquel para obtener un precursor de catalizador,
 - 20 d2) secar el precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d1) a una temperatura inferior a 250°C;
 - d2') opcionalmente, llevar a cabo un tratamiento térmico del precursor de catalizador secado obtenido al final de la etapa d2) a una temperatura comprendida entre 250 y 1000°C para obtener un precursor de catalizador calcinado;
 - 25 d3) poner en contacto el precursor de catalizador secado obtenido al final de la etapa d2) (eventualmente d2') con al menos una disolución que contiene al menos un aditivo orgánico elegido entre los aldehídos que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula, las cetonas o las policetonas que contienen de 3 a 18 átomos de carbono por molécula, los éteres y ésteres que contienen de 2 a 14 átomos de carbono por molécula, los alcoholes o polialcoholes que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula, y los ácidos carboxílicos o poliácidos carboxílicos que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula, siendo la relación molar entre el aditivo orgánico y el níquel superior a 0,05 mol/mol;
 - 30 d4) llevar a cabo un tratamiento hidrotermal del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d3) a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas bajo un flujo gaseoso que comprende entre 5 y 650 gramos de agua por kg de gas seco;
 - 35 d5) opcionalmente, llevar a cabo una etapa de secado entre 50 y 200°C del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d4) bajo un flujo de gas que comprende una cantidad de agua estrictamente inferior a 5 gramos de agua por kilogramo de gas seco;
 - 40 e) llevar a cabo la secuencia de las siguientes etapas:
 - 45 e1) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos una disolución que contiene al menos un precursor de cobre y un precursor de níquel a una concentración de níquel deseada para obtener, en el catalizador final, un contenido comprendido entre 0,5 y 15% en peso de elemento níquel con respecto a el peso total del catalizador final;
 - e2) llevar a cabo al menos una etapa de secado del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa e1) a una temperatura inferior a 250°C;
 - 50 e3) opcionalmente, llevar a cabo un tratamiento térmico del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa e2) a una temperatura comprendida entre 250 y 1000°C, en presencia o no de agua;
 - 55 llevándose a cabo las etapas d) y e) por separado en cualquier orden,
 - f) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos una disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico, o al menos una función alcohol, o al menos una función éster, o al menos una función amida, o al menos una función amina,
 - 60 llevándose a cabo la etapa f), ya sea al mismo tiempo que la subetapa d1) de la etapa d), o antes o después de la etapa d), pero antes de la etapa g), entendiéndose que cuando la etapa f) se lleva a cabo antes o después de la etapa d), entonces dicha etapa f) incluye secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 250°C después de poner el soporte en contacto con dicha disolución que comprende al menos un compuesto orgánico;
 - 65 g) reducir el precursor de catalizador de las etapas a) a f) poniendo en contacto dicho precursor de catalizador con un gas reductor a una temperatura mayor o igual a 150°C e inferior a 250°C.

Etapas intermedias pueden intercalarse (en particular etapas de secado adicionales) y algunas etapas se pueden llevar a cabo varias veces seguidas (por ejemplo la etapa d1). Finalmente, es posible añadir etapas adicionales antes de usar el catalizador al final de la etapa g).

Preferiblemente, se lleva a cabo una etapa de secado y después de calcinación al final de la etapa b) de moldeado (pero antes de llevar a cabo la etapa c).

Preferiblemente, las etapas d2') y d5) no son opcionales.

Las etapas a) a g) de dicho procedimiento de preparación se describen en detalle a continuación.

Etapas a) - Gel de alúmina

El catalizador según la invención comprende un soporte de alúmina que se obtiene a partir de una alúmina gel (o gel de alúmina) que comprende esencialmente un precursor del tipo oxi(hidróxido) de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})$) - también denominado boehmita.

Según la invención, el gel de alúmina (o también denominado gel de boehmita) se sintetiza mediante precipitación de disoluciones básicas y/o ácidas de sales de aluminio inducidas por un cambio de pH o cualquier otro método conocido por el experto en la técnica (P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, JL Le Loarer, JP Jolivet, C. Froidefond, Alumina, en Handbook of Porous Solids, Eds F. Schüth, KSW Sing, J. Weitkamp, Wiley -VCH, Weinheim, Alemania, 2002, págs. 1591-1677).

Generalmente, la reacción de precipitación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 5°C y 80°C , y a un pH comprendido entre 6 y 10. Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre 35°C y 70°C y el pH está comprendido entre 6 y 10.

Según una realización, el gel de alúmina se obtiene poniendo en contacto una disolución acuosa de una sal ácida de aluminio con una disolución básica. Por ejemplo, la sal ácida de aluminio se elige del grupo formado por sulfato de aluminio, nitrato de aluminio o cloruro de aluminio, y preferentemente dicha sal ácida es el sulfato de aluminio. La disolución básica se elige preferentemente entre sosa o potasa. Alternativamente, se puede poner en contacto una disolución alcalina de sales de aluminio que se pueden elegir del grupo constituido por aluminato de sodio y aluminato de potasio con una disolución ácida. En una variante muy preferida, el gel se obtiene poniendo en contacto una disolución de aluminato de sodio con ácido nítrico. La disolución de aluminato de sodio tiene ventajosamente una concentración comprendida entre 10^{-5} y 10^{-1} mol.l^{-1} , y preferiblemente esta concentración está comprendida entre 10^{-4} y 10^{-2} mol.l^{-1} . Según otra realización, el gel de alúmina se obtiene poniendo en contacto una disolución acuosa de sales ácidas de aluminio con una disolución alcalina de sales de aluminio.

Etapas b) - Conformación del soporte

El soporte se puede conformar ventajosamente mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica. La conformación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante mezclado-extrusión, mediante granulación, mediante el método de coagulación en gotas (oil-drop), mediante granulación sobre plato giratorio o mediante cualquier otro método bien conocido por el experto en la técnica. Los catalizadores según la invención pueden fabricarse y utilizarse eventualmente en forma de extruidos, de comprimidos o de bolas. El método de conformación ventajoso según la invención es la extrusión y las formas extruidas preferidas son cilíndricas, cilíndricas retorcidas o multilobuladas (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo).

En una realización particular, el gel de alúmina obtenido al final de la etapa a) se somete a una etapa de mezclado preferentemente en medio ácido. El ácido utilizado puede ser, por ejemplo, ácido nítrico. Esta etapa se lleva a cabo utilizando herramientas conocidas tales como mezcladores de brazo en Z, mezcladores de muela, mono- o bi-tornillos continuos que permiten la transformación del gel en un producto que tiene la consistencia de una pasta. Según una realización ventajosa, se añade uno o varios compuestos denominados "agentes de expansión" en el medio de mezclado. Estos compuestos tienen la propiedad de degradarse por calentamiento y crear así porosidad en el soporte. Por ejemplo, se pueden utilizar como compuestos de expansión harina de madera, carbón de madera, alquitranes y materiales plásticos. La pasta así obtenida después del mezclado se pasa a través de una boquilla de extrusión. Generalmente, los extruidos tienen un diámetro comprendido entre 0,5 y 10 mm, preferentemente entre 0,8 y 3,2 mm y muy preferentemente entre 1,0 y 2,5 mm, y una longitud comprendida entre 0,5 y 20 mm. Estos extruidos pueden tener una forma cilíndrica, multilobulada (por ejemplo trilobulada o cuadrilobulada).

Después de la conformación, el soporte se seca eventualmente antes de someterse al tratamiento hidrotermal según la etapa c) del procedimiento. Por ejemplo, el secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C . El soporte seco se calienta eventualmente antes de someterse al tratamiento hidrotermal según la etapa c) del procedimiento. Por ejemplo, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 1000°C , en presencia o no de un flujo de aire que contiene hasta 150% de agua por kilogramo de aire seco.

Etapas c) - Tratamiento térmico

5 El soporte obtenido al final de la etapa b) se somete después a una etapa de tratamiento térmico que permite conferirle unas propiedades físicas correspondientes a la aplicación considerada.

Se designa mediante el término "tratamiento hidrotermal" un tratamiento mediante paso por autoclave en presencia de agua a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

10 Durante este tratamiento hidrotermal, la alúmina conformada se puede tratar de diferentes maneras. Así, la alúmina puede impregnarse con una disolución ácida, previamente a su paso por autoclave, pudiendo llevarse a cabo el tratamiento hidrotermal de la alúmina bien en fase vapor o bien en fase líquida, pudiendo ser esta fase vapor o líquida del autoclave ácida o no. Esta impregnación, antes del tratamiento hidrotermal, se puede llevar a cabo en seco o por inmersión de la alúmina en una disolución acuosa ácida. Por impregnación en seco se entiende poner la alúmina en
15 contacto con un volumen de disolución menor o igual al volumen poroso total de la alúmina tratada. Preferiblemente, la impregnación se lleva a cabo en seco.

También se puede tratar el soporte extruido sin impregnación previa con una disolución ácida, siendo la acidez aportada en este caso por el líquido acuoso procedente del autoclave.

20 La disolución acuosa ácida comprende al menos un compuesto ácido que permite disolver al menos una parte de la alúmina en los extruidos. Se entiende por "compuesto ácido que permite disolver al menos una parte de la alúmina de los extruidos", cualquier compuesto ácido que, al ponerse en contacto con los extruidos de alúmina, provoca la disolución de al menos una parte de los iones de aluminio. Preferiblemente, el ácido debería disolver al menos 0,5%
25 en peso de alúmina de los extruidos de alúmina.

Preferiblemente, este ácido se elige entre ácidos fuertes tales como el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el ácido perclórico, el ácido sulfúrico, o un ácido débil utilizado en una concentración tal que su disolución acuosa tenga un pH inferior a 4, tal como el ácido acético, o una mezcla de estos ácidos.

30 Según un modo preferido, el tratamiento hidrotermal se lleva a cabo en presencia de ácido nítrico y de ácido acético tomados solos o en mezcla. El autoclave es preferentemente un autoclave con cesta giratoria tal como el definido en la solicitud de patente EP-A-0 387 109.

35 El tratamiento hidrotermal se puede llevar a cabo también bajo presión de vapor saturante o bajo una presión parcial de vapor de agua al menos igual a 70% de la presión de vapor saturante correspondiente a la temperatura de tratamiento.

40 Preferiblemente, el tratamiento hidrotermal se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 800°C, preferiblemente entre 200 y 700°C, preferiblemente entre 30 minutos y 8 horas, más preferiblemente entre 30 minutos y 3 horas.

45 Preferiblemente, la etapa de calcinación que tiene lugar después del tratamiento hidrotermal mediante paso a través de un autoclave se desarrolla a una temperatura generalmente comprendida entre 400 y 1500°C, preferiblemente entre 800 y 1300°C, preferiblemente durante 1 y 5 horas bajo aire cuyo contenido en agua está generalmente comprendido entre 0 y 700 g de agua por kilogramo de aire seco.

Al final de la etapa c), la alúmina obtenida tiene las propiedades texturales específicas tales como se describen anteriormente.

50 Etapa d)

La etapa d) comprende las siguientes subetapas.

55 Etapa d1) - Poner en contacto el soporte con un precursor de la fase activa de níquel

La puesta en contacto del soporte con una disolución que contiene un precursor de la fase activa de níquel, según la realización de la etapa d1), se puede llevar a cabo por impregnación, en seco o en exceso, o también por deposición - precipitación, según métodos bien conocidos por el experto en la técnica.

60 Dicha etapa d1) se lleva a cabo preferentemente por impregnación del soporte, que consiste por ejemplo en poner en contacto el soporte con al menos una disolución acuosa que contiene un precursor de níquel. El pH de dicha disolución podrá modificarse mediante la eventual adición de un ácido o de una base.

De manera preferida, dicha etapa d1) se lleva a cabo por impregnación en seco, que consiste en poner en contacto el soporte con al menos una disolución, que contiene, preferentemente que consiste en, al menos un precursor de níquel, cuyo volumen es la disolución comprendida entre 0,25 y 1,5 veces el volumen poroso del soporte a impregnar.

5 De manera preferida, dicho precursor de níquel se introduce en la disolución acuosa, por ejemplo en forma de nitrato, de carbonato, de acetato, de cloruro, de oxalato, de complejos formados por un poliacido o un ácido-alcohol y sus sales, de complejos formados con acetilacetatos, o de cualquier otro derivado inorgánico soluble en disolución acuosa, que se pone en contacto con dicho soporte. Preferiblemente, se utilizan ventajosamente como precursor de níquel, el nitrato de níquel, el cloruro de níquel, el acetato de níquel o el hidroxicarbonato de níquel. De manera muy
10 preferida, el precursor de níquel es el nitrato de níquel.

Según otra variante, la disolución acuosa puede contener amoníaco o iones amonio NH_4^+ .

15 La concentración en níquel en la disolución se ajusta según el tipo de impregnación (impregnación en seco o en exceso) y el volumen poroso del soporte, de manera a obtener, para el catalizador soportado, un contenido de níquel comprendido entre 1 y 50% en peso en elemento níquel con respecto al peso total del catalizador, más preferiblemente entre 2 y 40% en peso e incluso más preferiblemente entre 3 y 35% en peso, e incluso más preferiblemente 5 y 25% en peso.

20 Etapa d2) - Secado

La etapa de secado se lleva a cabo bajo flujo gaseoso que comprende una cantidad de agua inferior a 150 gramos de agua por kilogramo de gas seco, preferiblemente menos de 50 g de agua por kilogramo de gas seco, a una temperatura inferior a 250°C, preferiblemente comprendida entre 15 y 240°C, más preferiblemente entre 30 y 220°C, incluso más
25 preferiblemente entre 50 y 200°C, e incluso más preferiblemente entre 70 y 180°C, durante una duración típicamente comprendida entre 10 minutos y 24 horas. Las duraciones más largas no están excluidas, pero no necesariamente aportan mejoras.

El gas puede contener oxígeno, nitrógeno o un gas inerte, y preferiblemente el gas es aire.

30 Etapa d2') Calcinación (opcional)

La etapa de calcinación opcional se lleva a cabo bajo flujo gaseoso que comprende una cantidad de agua inferior a 150 gramos de agua por kilogramo de gas seco, preferiblemente inferior a 50 g de agua por kilogramo de gas seco, a una temperatura comprendida entre 250°C y 1000°C, preferiblemente entre 250 y 750°C. La duración de este
35 tratamiento térmico está generalmente comprendida entre 15 minutos y 10 horas. Las duraciones más largas no están excluidas, pero no necesariamente aportan mejoras.

El gas puede contener oxígeno, nitrógeno o un gas inerte, y preferiblemente el gas es aire.

40 Al final de las etapas d2) o d2'), el níquel se reparte de manera homogénea sobre el soporte.

Etapa d3) - Aditivo

45 Según la etapa d3) del procedimiento de preparación del catalizador, se pone en contacto el precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d2), eventualmente al final de la etapa d2'), con al menos una disolución que comprende al menos un aditivo orgánico elegido entre los aldehídos que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula (preferiblemente de 2 a 12), las cetonas o polecetonas que contienen de 3 a 18 (preferiblemente de 3 a 12) átomos
50 de carbono por molécula, los éteres o ésteres que contienen de 2 a 14 (preferiblemente de 3 a 12) átomos de carbono por molécula, los alcoholes o polialcoholes que contienen de 1 a 14 (preferiblemente de 2 a 12) átomos de carbono por molécula, y los ácidos carboxílicos o poliacidos carboxílicos que contienen de 1 a 14 (preferiblemente de 1 a 12) átomos de carbono por molécula. El aditivo orgánico puede estar compuesto por una combinación de los diferentes grupos funcionales mencionados anteriormente.

55 Preferiblemente, el aditivo orgánico se elige entre el ácido fórmico HCOOH , el formaldehído CH_2O , el ácido acético CH_3COOH , el ácido cítrico, el ácido oxálico, el ácido glicólico ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{OH}$), el ácido malónico ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), el etanol, el metanol, el formiato de etilo HCOOC_2H_5 , el formiato de metilo HCOOCH_3 , paraldehído $(\text{CH}_3-\text{CHO})_3$, el acetaldehído $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, el ácido gamma-valerolactona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), la glucosa, el sorbitol y el trioxano.

60 De manera especialmente preferida, el aditivo orgánico es el ácido fórmico.

Es esencial que la etapa de adición del aditivo orgánico sobre el catalizador (etapa d3)) se lleve a cabo después de la etapa de poner en contacto el soporte con el precursor de la fase activa de níquel.

65 De manera preferida, dicha etapa d3) se lleva a cabo mediante impregnación del precursor de catalizador obtenido al final de la realización de la etapa d2) o de la etapa d2'), con una disolución que comprende al menos un aditivo orgánico

tal como se mencionó anteriormente. La impregnación se lleva a cabo generalmente en disolución acuosa o en disolución orgánica o en suspensión en la disolución acuosa u orgánica, preferiblemente en disolución acuosa. Cuando se opera en una disolución o suspensión orgánica, se usará preferentemente como disolvente orgánico un alcohol o polialcohol, un glicol o poliglicol.

De manera preferida, dicha etapa d3) se lleva a cabo mediante impregnación en seco, que consiste en poner en contacto el precursor de catalizador obtenido al final de la realización de la etapa d2) o de etapa d2'), con una disolución que comprende al menos un aditivo orgánico tal como se mencionó anteriormente, cuyo volumen de disolución está comprendido entre 0,25 y 1,5 veces el volumen poroso del precursor de catalizador a impregnar.

La impregnación se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C, preferentemente entre 10 y 40°C, y de forma particularmente preferida a temperatura ambiente.

Según la invención, la relación molar entre el aditivo orgánico y el níquel es superior a 0,05 mol/mol, preferentemente comprendida entre 0,1 y 5 mol/mol, más preferentemente comprendida entre 0,12 y 3 mol/mol, e incluso más preferentemente comprendida entre 0,15 y 2,5 mol/mol.

Etapa d4) - Tratamiento hidrotermal

Según la etapa d4) del procedimiento de preparación del catalizador según la invención, se lleva a cabo un tratamiento hidrotermal del producto resultante de la etapa d3) a una temperatura comprendida entre 100°C y 200°C, preferentemente entre 130°C y 170°C, y más particularmente alrededor de 150°C, bajo un flujo gaseoso que comprende entre 5 y 650 gramos de agua por kilogramo de gas seco, preferiblemente entre 7 y 150 gramos de agua por kilogramo de gas seco, incluso más preferiblemente entre 10 y 50 gramos de agua por kilogramo de gas seco. El gas puede contener oxígeno, nitrógeno o un gas inerte, y preferiblemente el gas es aire.

La duración del tratamiento hidrotermal es generalmente de entre 30 minutos y 5 horas, preferentemente de entre 1 y 3 horas.

Etapa d5) - Secado (opcional)

La etapa d4) puede estar seguida de una etapa d5) de secado entre 50 y 200°C bajo un flujo gaseoso que comprende una cantidad de agua estrictamente inferior a 5 gramos de agua por kilogramo de gas seco, ventajosamente durante una duración comprendida entre 30 minutos y 5 horas, preferentemente entre 1 y 3 horas.

El gas puede contener oxígeno, nitrógeno o un gas inerte, y preferiblemente el gas es aire.

Al final de la etapa d4) o eventualmente de la etapa d5), se obtiene un catalizador "semi egg-shell" tal como se representa esquemáticamente en la Figura 1 y cuyas características se describen anteriormente.

Etapa e)

La etapa e) comprende las siguientes subetapas.

Etapa e1) Poner en contacto un precursor de cobre y níquel con el soporte

La deposición de níquel y de cobre sobre el soporte de alúmina se puede llevar a cabo por impregnación, en seco o en exceso, o también por deposición-precipitación, según métodos bien conocidos por el experto en la técnica.

Dicha etapa e1) se lleva a cabo preferentemente mediante impregnación del precursor de catalizador, que consiste por ejemplo en poner en contacto dicho soporte con al menos una disolución, acuosa u orgánica (por ejemplo metanol o etanol o fenol o acetona o tolueno o dimetilsulfóxido (DMSO)) o bien constituido por una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico, que comprende, preferiblemente que está constituido por, al menos un precursor de níquel y al menos un precursor de cobre al menos parcialmente en estado disuelto, o también poniendo en contacto dicho precursor de catalizador con al menos una disolución coloidal que comprende, preferentemente que está constituida por, al menos un precursor de níquel y un precursor de cobre en forma oxidada (nanopartículas de óxido, oxi(hidróxido) o hidróxido de níquel y cobre) o en forma reducida (nanopartículas metálicas de níquel y de cobre en estado reducido). Preferiblemente, la disolución es acuosa. El pH de esta disolución puede modificarse mediante la eventual adición de un ácido o de una base.

De manera preferida, dicha etapa e1) se lleva a cabo mediante impregnación en seco, la cual consiste en poner en contacto el soporte del precursor de catalizador con una disolución, que comprende, preferiblemente que está constituida por, al menos un precursor de níquel y al menos un precursor de cobre, cuyo volumen de disolución está comprendido entre 0,25 y 1,5 veces el volumen poroso del soporte a impregnar.

Cuando el precursor de níquel se introduce en una disolución acuosa, se utiliza ventajosamente un precursor de níquel en forma de nitrato, carbonato, acetato, cloruro, hidróxido, hidroxicarbonato, oxalato, sulfato, formiato, complejos formados por un poliacido o un ácido-alcohol y sus sales, complejos formados con acetilacetatos, complejos de tetramina o hexamina, o incluso cualquier otro derivado inorgánico soluble en disolución acuosa, la cual se pone en contacto con dicho precursor de catalizador. De manera preferida, se utilizan ventajosamente como precursor de níquel el nitrato de níquel, el hidróxido de níquel, el carbonato de níquel, el cloruro de níquel o el hidroxicarbonato de níquel. De manera muy preferida, el precursor de níquel es el nitrato de níquel, el carbonato de níquel o el hidróxido de níquel.

Cuando el precursor de cobre se introduce en disolución acuosa, se utiliza ventajosamente un precursor de cobre en forma mineral u orgánica. En forma mineral, el precursor de cobre puede elegirse entre el acetato de cobre, el acetilacetato de cobre, el nitrato de cobre, el sulfato de cobre, el cloruro de cobre, el bromuro de cobre, el yoduro de cobre, o el fluoruro de cobre. De manera muy preferida, la sal precursora de cobre es el nitrato de cobre.

Según la invención, el precursor de níquel se proporciona en la etapa e1) a una concentración deseada para obtener sobre el catalizador final (es decir, obtenido al final de la etapa f) de reducción o de la etapa g) de pasivación si esta última se lleva a cabo) un contenido comprendido entre 0,5 y 10% en peso de elemento níquel con respecto al peso total del catalizador final, preferiblemente entre 0,5 y 8% en peso, más preferiblemente entre 1 y 7% en peso, aún más preferiblemente entre 1 y 5% en peso.

Las cantidades del o de los precursores de cobre introducidas en la disolución según la etapa e1) se eligen de tal manera que el contenido total de cobre esté comprendido entre 0,5 y 15% en peso de elemento de cobre con respecto al peso total del catalizador final (es decir, obtenido al final de la etapa f) de reducción o de la etapa g) de pasivación si se lleva a cabo esta última), preferiblemente comprendido entre 0,5 y 12% en peso, de manera preferida comprendido entre 0,75 y 10% en peso, y aún más preferiblemente entre 1 y 9% en peso.

Etapa e2) Secado del soporte impregnado

La etapa e2) de secado del soporte impregnado se lleva a cabo a una temperatura inferior a 250°C, preferentemente comprendida entre 15 y 180°C, más preferentemente entre 30 y 160°C, incluso más preferentemente entre 50 y 150°C, e incluso más preferiblemente entre 70 y 140°C, típicamente durante una duración comprendida entre 10 minutos y 24 horas. Las duraciones más largas no están excluidas, pero no necesariamente aportan mejoras.

La etapa de secado se puede llevar a cabo mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica. Ventajosamente, se lleva a cabo bajo atmósfera inerte o bajo una atmósfera que contiene oxígeno o bajo una mezcla de gas inerte y oxígeno. Ventajosamente, se lleva a cabo a presión atmosférica o a presión reducida. Preferiblemente, esta etapa se lleva a cabo a presión atmosférica y en presencia de aire o de nitrógeno.

Etapa e3) Tratamiento térmico del catalizador secado (etapa opcional)

El precursor de catalizador secado puede someterse a una etapa complementaria de tratamiento térmico, antes de la etapa f) de reducción, a una temperatura comprendida entre 250 y 1000°C, y preferiblemente entre 250 y 750°C, típicamente durante una duración comprendida entre 15 minutos y 10 horas, bajo atmósfera inerte o bajo atmósfera que contiene oxígeno, en presencia de agua o no. No se excluyen tiempos de tratamiento más prolongados, pero no necesariamente aportan mejoras.

Se entiende por "tratamiento térmico" el tratamiento a temperatura respectivamente sin la presencia o en presencia de agua. En este último caso, el contacto con el vapor de agua puede desarrollarse a presión atmosférica o a presión autógena. Se pueden llevar a cabo varios ciclos combinados sin presencia o con presencia de agua. Después de este o estos tratamientos, el precursor de catalizador comprende níquel en forma de óxido, es decir en forma de NiO.

En el caso de la presencia de agua, el contenido de agua está preferentemente comprendido entre 150 y 900 gramos por kilogramo de aire seco, e incluso más preferentemente, entre 250 y 650 gramos por kilogramo de aire seco.

Implementación de la etapa e) con respecto a las otras etapas del procedimiento de preparación

El procedimiento para preparar el catalizador de níquel comprende varios modos de implementación. Se distinguen en particular por el orden de introducción de los precursores de níquel y de cobre que constituyen la aleación de NiCu. La puesta en contacto de los precursores de níquel y de cobre con el soporte se puede llevar a cabo después de poner en contacto el precursor de níquel con el soporte, o bien antes de poner en contacto el precursor de níquel con el soporte. Un primer modo de implementación consiste en llevar a cabo dicha etapa e) previamente a dicha etapa d).

Un segundo modo de implementación consiste en llevar a cabo dicha etapa d) previamente a dicha etapa e).

Cuando la etapa e) se lleva a cabo antes o después de la etapa d), dicha etapa e) incluye secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 250°C después de poner el soporte en contacto con dicha disolución que comprende al menos un compuesto orgánico.

5 Etapa f) Adición del compuesto orgánico

10 Poner en contacto dicho soporte con al menos una disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico, o al menos una función alcohol, o al menos una función éster, o al menos una función amida, o al menos una función amina de acuerdo con la implementación de dicha etapa f), puede llevarse a cabo mediante cualquier método bien conocido por el experto en la técnica. En efecto, también se ha observado que los catalizadores según la invención preparados en presencia de un compuesto orgánico (entre los citados a continuación) son más activos que los catalizadores preparados en ausencia de este tipo de compuesto orgánico. Este efecto está relacionado con la reducción del tamaño de las partículas de níquel.

15 En particular, dicha etapa f) se puede llevar a cabo mediante impregnación, en seco o en exceso según métodos bien conocidos por el experto en la técnica. De manera preferida, dicha etapa f) se lleva a cabo mediante impregnación en seco, la cual consiste en poner en contacto el soporte del catalizador con un volumen de dicha disolución comprendido entre 0,25 y 1,5 veces el volumen poroso del soporte a impregnar.

20 Dicha disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico, o al menos una función alcohol, o al menos una función éster, o al menos una función amida o al menos una función amina, puede ser acuosa u orgánica (por ejemplo metanol o etanol o fenol o acetona o tolueno o dimetilsulfóxido (DMSO)) o bien consiste en una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico. Dicho compuesto orgánico se disuelve previamente al menos parcialmente en dicha disolución a la concentración deseada. 25 Preferiblemente, dicha disolución es acuosa o contiene etanol. Aún más preferentemente, dicha disolución es acuosa. El pH de dicha disolución puede modificarse mediante la eventual adición de un ácido o de una base. En otra posible realización, el disolvente puede estar ausente de la disolución de impregnación.

30 En la realización en la que la etapa f) se lleva a cabo por impregnación, en seco o en exceso, preferentemente en seco, la impregnación del soporte con al menos una disolución que contiene al menos dicho compuesto orgánico se puede llevar a cabo ventajosamente mediante al menos dos ciclos de impregnación, utilizando compuestos orgánicos idénticos o diferentes en cada ciclo. En este caso, cada impregnación va seguida ventajosamente de un secado y eventualmente de un tratamiento térmico.

35 Ventajosamente, la relación molar entre dicho compuesto orgánico introducido en la etapa f) y el elemento níquel también introducido en la etapa d1) está comprendida entre 0,01 y 5,0 mol/mol, preferiblemente entre 0,05 y 2,0 mol/mol, más preferiblemente entre 0,1 y 1,5 mol/mol, e incluso más preferentemente entre 0,3 y 1,2 mol/mol.

40 El compuesto orgánico según la etapa f) puede contener dentro de la misma molécula varias funciones orgánicas de ácidos carboxílicos, ésteres de alcohol, amidas o aminas, que son idénticas o diferentes. El compuesto orgánico según la etapa f) puede comprender una combinación de varias funciones orgánicas elegidas entre las funciones orgánicas de los ácidos carboxílicos, los ésteres de alcohol, las amidas o las aminas.

45 Preferiblemente, el compuesto orgánico de la etapa f) es diferente del aditivo orgánico de la etapa d2).

A) Compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico.

En una realización según la invención, el compuesto orgánico comprende al menos una función ácido carboxílico.

50 Dicho compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico puede ser un compuesto orgánico alifático, saturado o insaturado, o un compuesto orgánico aromático. Preferiblemente, el compuesto orgánico alifático, saturado o insaturado, comprende entre 1 y 9 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 7 átomos de carbono. Preferiblemente, el compuesto orgánico aromático comprende entre 7 y 10 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 9 átomos de carbono.

55 Dicho compuesto orgánico alifático, saturado o insaturado, o dicho compuesto orgánico aromático, que comprende al menos una función ácido carboxílico, puede elegirse entre los ácidos monocarboxílicos, los ácidos dicarboxílicos, los ácidos tricarboxílicos, y los ácidos tetracarboxílicos.

60 Ventajosamente, el compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico se elige entre el ácido etanodioico (ácido oxálico), el ácido propanodioico (ácido malónico), el ácido pentanodioico (ácido glutárico), el ácido hidroxiaético (ácido glicólico), el ácido 2-hidroxiopropanoico (ácido láctico), el ácido 2-hidroxiopropanodioico (ácido tartrónico), el ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico (ácido cítrico), el ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico (ácido tartárico), el ácido 2-oxopropanoico (ácido pirúvico), el ácido 4-oxopentanoico (ácido levulínico).

65 B) Compuesto orgánico que comprende al menos una función alcohol.

En otra realización según la invención, el compuesto orgánico comprende al menos una función alcohol.

Preferiblemente, dicho compuesto orgánico comprende entre 2 y 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 12 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente entre 2 y 8 átomos de carbono.

Ventajosamente, el compuesto orgánico se elige entre metanol, etanol, fenol, etilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, glicerol, xilitol, manitol, sorbitol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol con una masa molar promedio inferior a 600 g/mol, glucosa, manosa, fructosa, sacarosa, maltosa, lactosa, en cualquiera de sus formas isoméricas.

C) Compuesto orgánico que comprende al menos una función éster.

En otra realización según la invención, el compuesto orgánico comprende al menos una función éster. Preferiblemente, dicho compuesto orgánico comprende entre 2 y 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 14 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente entre 3 y 8 átomos de carbono.

Dicho compuesto orgánico se puede elegir entre un éster de ácido carboxílico, lineal o insaturado, cíclico o cíclico, o un éster de ácido carbónico, cíclico o lineal, o incluso un diéster de ácido carbónico lineal. En el caso de un éster de ácido carboxílico cíclico, dicho compuesto es γ -valerolactona.

En el caso de un éster cíclico insaturado (que contiene insaturaciones en el anillo) de ácido carboxílico, el compuesto puede ser furano o pirona, o cualquiera de sus derivados, tal como 6-pentil- α -pirona.

En el caso de un éster lineal de ácido carboxílico, el compuesto puede ser un compuesto que comprende una única función éster que corresponde a la fórmula bruta RCOOR' , en la que R y R' son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, o grupos alquilo que contienen insaturaciones, o grupos alquilo sustituidos con uno o más ciclos aromáticos, o grupos arilo, que contienen cada uno entre 1 y 15 átomos de carbono, y que pueden ser idénticos o diferentes. El grupo R también puede ser el átomo de hidrógeno H. Dicho compuesto orgánico es preferentemente el laurato de metilo.

En otra realización según la invención, el compuesto orgánico puede ser un compuesto que comprende al menos dos funciones éster de ácido carboxílico. Preferiblemente, dicho compuesto es el succinato de dimetilo.

En otro modo de realización según la invención, el compuesto orgánico puede ser un compuesto que comprende al menos una función éster de ácido carboxílico y al menos un segundo grupo funcional seleccionado entre alcoholes, éteres, cetonas y aldehídos. Preferiblemente, dicho compuesto es malato de dimetilo.

Ventajosamente, dicho compuesto orgánico comprende al menos una función éster de ácido carboxílico y al menos una función cetona o aldehído. En el caso de un éster cíclico de ácido carbónico, el compuesto es carbonato de propileno. En el caso de un éster lineal de ácido carbónico, el compuesto se elige entre el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo o el carbonato de difenilo. En el caso de un diéster lineal de ácido carbónico, el compuesto se elige entre dicarbonato de dimetilo, dicarbonato de dietilo, y dicarbonato de di-*tert*-butilo.

D) Compuesto orgánico que comprende al menos una función amida.

En otra realización según la invención, el compuesto orgánico comprende al menos una función amida, seleccionada entre una función amida acíclica o una función amida cíclica, que comprende eventualmente sustituyentes alquilo o arilo, o alquilo que contienen insaturaciones. Las funciones amida se pueden elegir entre amidas primarias, secundarias o terciarias.

Ventajosamente, el compuesto orgánico que comprende al menos una función amida se elige entre formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N-etilformamida, N,N-dietilformamida, acetamida, N-metilacetamida, N,N-dimetilmetanamida, N,N-dietilacetamida, N,N-dimetilpropionamida, propanamida, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, γ -lactama, caprolactama, acetileucina, ácido N-acetilaspártico, ácido aminohipúrico, ácido N-acetilglutámico, ácido 4-acetamidobenzoico, lactamida y glicolamida, urea, N-metilurea, N,N'-dimetilurea, 1,1-dimetilurea, tetrametilurea según una cualquiera de sus formas isoméricas.

E) Compuesto orgánico que comprende al menos una función amina.

En otra realización según la invención, el compuesto orgánico comprende al menos una función amina. Dicho compuesto orgánico comprende entre 1 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 14 átomos de carbono, e incluso más preferentemente entre 2 y 8 átomos de carbono.

En una realización según la invención, dicho compuesto orgánico comprende al menos una función amina que corresponde a la fórmula química $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en la que $1 \leq x \leq 20$, $1 \leq y \leq x$, $2 \leq z \leq 2x+2$. Más particularmente, el compuesto

orgánico se selecciona entre la etilendiamina, el diaminohexano, la tetrametilendiamina, la hexametilendiamina, la tetrametiletilendiamina, la tetraetiletilendiamina, la dietilentriamina, y la trietilentetramina.

- 5 En una realización según la invención, dicho compuesto orgánico comprende al menos una función amina y al menos una función ácido carboxílico (aminoácido). Cuando el compuesto es un aminoácido, se elige preferentemente entre alanina, arginina, lisina, prolina, serina, treonina, y EDTA.

- 10 Entre todas las realizaciones anteriores, el compuesto orgánico se elige entre ácido oxálico, ácido malónico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartrónico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido pirúvico, ácido levulínico, etilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, glicerol, xilitol, manitol, sorbitol, dietilenglicol, glucosa, gamma valerolactona, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, formamida, N-metilformamida, acetamida, N-metilacetamida, N,N-dimetilmetanamida, 2-pirrolidona, γ -lactama, lactamida, urea, alanina, arginina, lisina, prolina, serina, EDTA.

- 15 Implementación de la etapa f) con respecto a las otras etapas del procedimiento de preparación

- El método para preparar el catalizador de níquel comprende varios modos de implementación. Se distinguen en particular por el orden de introducción del compuesto orgánico y del precursor de níquel, pudiendo llevarse a cabo la puesta en contacto del compuesto orgánico con el soporte bien después de la puesta en contacto del precursor de níquel con el soporte, o bien antes de la puesta del precursor de níquel en contacto con el soporte, o bien al mismo tiempo que la puesta del níquel en contacto con el soporte.

Un primer modo de implementación consiste en llevar a cabo dicha etapa d) antes de dicha etapa f).

- 25 Un segundo modo de implementación consiste en llevar a cabo dicha etapa f) antes de dicha etapa d).

Cuando la etapa f) se lleva a cabo antes o después de la etapa d), dicha etapa f) incluye secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 250°C después de poner el soporte en contacto con dicha disolución que comprende al menos un compuesto orgánico.

- 30 Cada etapa de poner el soporte en contacto con el precursor de níquel (etapa d1), y de poner el soporte en contacto con al menos una disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico, o al menos una función alcohol, o al menos una función éster, o al menos una función amida o al menos una función amina, (etapa f), se lleva a cabo al menos una vez y ventajosamente se puede llevar a cabo varias veces, eventualmente en presencia de un precursor de níquel y/o de un compuesto orgánico idénticos o diferentes en cada etapa d1) y/o f) respectivamente.

- 35 Un tercer modo de implementación consiste en llevar a cabo dicha etapa d1) y dicha etapa f) simultáneamente (co-contacto). Este modo de realización puede comprender ventajosamente la implementación de una o varias etapas d1), eventualmente con un precursor de níquel idéntico o diferente en cada etapa d1). En particular, una o más etapas d1) preceden y/o siguen ventajosamente a dicha etapa de co-contacto, eventualmente con un precursor de níquel idéntico o diferente en cada etapa. Este modo de implementación puede incluir también varias etapas de co-contacto: las etapas d1) y f) se llevan a cabo de manera simultánea varias veces, eventualmente en presencia de un precursor de níquel y/o de un compuesto orgánico idénticos o diferentes en cada etapa del co-contacto.

- 45 Cada etapa de puesta en contacto puede ir preferiblemente seguida de una etapa de secado intermedia. La etapa de secado intermedia se lleva a cabo a una temperatura inferior a 250°C, preferiblemente comprendida entre 15 y 240°C, más preferiblemente entre 30 y 220°C, incluso más preferiblemente entre 50 y 200°C, y aún más preferiblemente entre 70 y 180°C. Ventajosamente, cuando se lleva a cabo una etapa intermedia de secado, se puede llevar a cabo una etapa de calcinación intermedia. La etapa de calcinación intermedia se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 1000°C, preferiblemente entre 250 y 750°C.

- 50 Ventajosamente, después de cada etapa de puesta en contacto, ya sea una etapa de poner en contacto el precursor de níquel con el soporte, una etapa de poner en contacto el compuesto orgánico con el soporte, o una etapa de poner en contacto el precursor de níquel y el compuesto orgánico de manera simultánea con el soporte, se puede dejar madurar el soporte impregnado, eventualmente antes de una etapa de secado intermedia. La maduración permite que la disolución se distribuya de manera uniforme dentro del soporte. Cuando se lleva a cabo una etapa de maduración, dicha etapa se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica o a presión reducida, bajo una atmósfera inerte o bajo una atmósfera que contiene oxígeno, o bajo una atmósfera que contiene agua, y a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C, y preferiblemente a temperatura ambiente. Generalmente, es suficiente una duración de maduración inferior a cuarenta y ocho horas y preferentemente comprendida entre cinco minutos y cinco horas. Las duraciones más largas no están excluidas, pero no necesariamente aportan mejoras.

Etapa g) Reducción por un gas reductor

- 65 Previamente al uso del catalizador en el reactor catalítico y de la implementación de un procedimiento de hidrogenación, se lleva a cabo una etapa de tratamiento reductor g) en presencia de un gas reductor de manera a

obtener un catalizador que comprende níquel al menos parcialmente en forma metálica. Esta etapa se lleva a cabo ventajosamente *in situ*, es decir después de cargar el catalizador en un reactor de hidrogenación. Este tratamiento permite activar dicho catalizador y formar partículas metálicas, en particular níquel en estado de valencia nula. La realización *in situ* del tratamiento reductor del catalizador permite prescindir de una etapa adicional de pasivación del catalizador mediante un compuesto oxigenado o mediante CO₂, lo que es necesariamente el caso cuando el catalizador se prepara realizando un tratamiento reductor *ex situ*, es decir fuera del reactor utilizado para la hidrogenación de compuestos aromáticos o poliaromáticos. En efecto, cuando el tratamiento reductor se lleva a cabo *ex situ*, es necesario realizar una etapa de pasivación a fin de preservar la fase metálica del catalizador en presencia de aire (durante las operaciones de transporte y carga del catalizador en el reactor de hidrogenación), después realizar una nueva etapa de reducción del catalizador.

El gas reductor es preferiblemente hidrógeno. El hidrógeno se puede utilizar puro o en mezcla (por ejemplo una mezcla de hidrógeno/nitrógeno, hidrógeno/argón, hidrógeno/metano). En el caso en el que se utiliza hidrógeno en mezcla, se pueden considerar todas las proporciones.

Según un aspecto esencial del procedimiento de preparación según la invención, dicho tratamiento reductor se lleva a cabo a una temperatura superior o igual a 150°C e inferior a 250°C, preferentemente comprendida entre 160 y 230°C, y más preferentemente entre 170 y 220°C. La duración del tratamiento reductor está comprendida entre 5 minutos y menos de 5 horas, preferentemente entre 10 minutos y 4 horas, e incluso más preferentemente entre 10 minutos y 110 minutos.

La presencia de la aleación de níquel-cobre al menos parcialmente en forma reducida permite recurrir a condiciones operativas de reducción de la fase activa de níquel que son menos severas que en la técnica anterior y permite así realizar directamente la etapa de reducción dentro del reactor en la que se desea realizar la hidrogenación de compuestos insaturados aromáticos.

Por otro lado, la presencia de cobre en el catalizador permite mantener una buena actividad del catalizador y una buena vida útil del catalizador cuando este último se pone en contacto con una carga de hidrocarburos que comprende azufre. En efecto, con respecto al níquel, el cobre presente en el catalizador captura más fácilmente los compuestos azufrados comprendidos en la carga, lo que limita el envenenamiento irreversible de los sitios activos. La subida en temperatura hasta la temperatura de reducción deseada es generalmente lenta, por ejemplo fijada entre 0,1 y 10°C/min, preferentemente entre 0,3 y 7°C/min.

El caudal de hidrógeno, expresado en l/hora/gramo de precursor de catalizador, está comprendido entre 0,01 y 100 l/hora/gramo de catalizador, preferentemente entre 0,05 y 10 l/hora/gramo de precursor de catalizador, incluso más preferentemente entre 0,1 y 5 l/hora/gramo de precursor de catalizador.

Etapa h) Pasivación (opcional)

El catalizador preparado según el procedimiento según la invención puede someterse ventajosamente a una etapa de pasivación por un compuesto azufrado que permite mejorar la selectividad de los catalizadores y evitar pérdidas de control térmicas durante la puesta en marcha de nuevos catalizadores ("runaway" según la terminología anglosajona). La pasivación consiste generalmente en envenenar irreversiblemente por el compuesto azufrado los sitios activos más virulentos del níquel que existen sobre el catalizador nuevo y por lo tanto atenuar la actividad del catalizador en favor de su selectividad. La etapa de pasivación se lleva a cabo implementando métodos conocidos por el experto en la técnica.

La etapa de pasivación por un compuesto azufrado se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 20 y 350°C, preferentemente entre 40 y 200°C, durante 10 a 240 minutos. El compuesto azufrado se elige por ejemplo entre los compuestos siguientes: tiofeno, tiofano, alquilmonosulfuros tales como dimetilsulfuro, dietilsulfuro, dipropilsulfuro y propilmetilsulfuro, o también un disulfuro orgánico de fórmula HO-R₁-S-S-R₂-OH tal como di-tio-di-etanol de fórmula HO-C₂H₄-S-S-C₂H₄-OH (a menudo denominado DEODS). El contenido en azufre está generalmente comprendido entre 0,1 y 2% en peso de dicho elemento con respecto al peso total del catalizador.

En una realización según la invención, la preparación del catalizador se lleva a cabo *ex situ*, es decir antes de cargar el catalizador en la unidad de reacción del procedimiento de hidrogenación selectiva o hidrogenación de aromáticos.

Procedimiento de hidrogenación selectiva.

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento para la hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados que contienen al menos 2 átomos de carbono por molécula, tales como diolefinas y/o acetilénicos y/o alquenilaromáticos, también denominados estirénicos, contenidos en una carga de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 300°C, procedimiento que se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa, en una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendido entre 0,1 y 10 y a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 0,1 y 200 h⁻¹ cuando el procedimiento se lleva a cabo en fase líquida, o a una relación molar de hidrógeno/(compuestos

poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,5 y 1000 y a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 100 y 40000 h⁻¹ cuando el procedimiento se lleva a cabo en fase gaseosa, en presencia de un catalizador obtenido mediante el procedimiento de preparación tal como se describe más adelante en la descripción.

Los compuestos orgánicos monoinsaturados tales como, por ejemplo, el etileno y el propileno, son la fuente de la fabricación de polímeros, de materiales plásticos y de otros productos químicos de valor añadido. Estos compuestos se obtienen a partir del gas natural, de nafta o de gasoil que se han tratado mediante procedimientos de craqueo por vapor o craqueo catalítico. Estos procedimientos se operan a alta temperatura y producen, además de los compuestos monoinsaturados deseados, compuestos orgánicos poliinsaturados tales 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+ (compuestos hidrocarbonados que tienen al menos 5 átomos de carbono), en particular unos compuestos diolefinicos o estirénicos o indénicos. Estos compuestos poliinsaturados son muy reactivos y llevan a reacciones parásitas en las unidades de polimerización. Por lo tanto, es necesario eliminarlos antes de valorizar estos recortes.

La hidrogenación selectiva es el principal tratamiento desarrollado para eliminar específicamente los compuestos poliinsaturados indeseables de estas cargas de hidrocarburos. Permite la conversión de compuestos poliinsaturados en los correspondientes alquenos o aromáticos evitando su saturación total y por lo tanto la formación de los correspondientes alcanos o naftenos. En el caso de gasolinas de craqueo por vapor utilizadas como carga, la hidrogenación selectiva permite también hidrogenar selectivamente los alqueno aromáticos en aromáticos, evitando al mismo tiempo la hidrogenación de los núcleos aromáticos.

La carga de hidrocarburos tratada en el procedimiento de hidrogenación selectiva tiene un punto de ebullición final menor o igual a 300°C, y contiene al menos 2 átomos de carbono por molécula, y comprende al menos un compuesto poliinsaturado. Se entiende por "compuestos poliinsaturados" unos compuestos que comprenden al menos una función acetilénica y/o al menos una función diénica y/o al menos una función alquénilaromática.

Más particularmente, la carga se selecciona del grupo que consiste en una fracción C2 de craqueo por vapor, una fracción C2-C3 de craqueo por vapor, una fracción C3 de craqueo por vapor, una fracción C4 de craqueo por vapor, una fracción C5 de craqueo por vapor, y una gasolina de craqueo por vapor también denominada gasolina de pirólisis o fracción C5+.

La fracción C2 de craqueo por vapor, utilizada ventajosamente para implementar el procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención, tiene por ejemplo la siguiente composición: entre 40 y 95% en peso de etileno, del orden de 0,1 a 5% en peso de acetileno, siendo el resto esencialmente etano y metano. En determinadas fracciones C2 de craqueo por vapor, también pueden estar presentes entre 0,1 y 1% en peso de compuestos de C3.

La fracción C3 de craqueo por vapor, ventajosamente utilizada para la implementación del procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención, tiene por ejemplo la siguiente composición media: del orden de 90% en peso de propileno, del orden de 1 a 8% en peso de propadieno y de metilacetileno, siendo el resto esencialmente propano. En algunas fracciones C3, también pueden estar presentes entre 0,1 y 2% en peso de compuestos C2 y de compuestos C4.

Para la implementación del procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención también se puede utilizar ventajosamente una fracción C2-C3. Tiene por ejemplo la siguiente composición: del orden de 0,1 al 5% en peso de acetileno, del orden de 0,1 a 3% en peso de propadieno y de metilacetileno, del orden de 30% en peso de etileno, del orden de 5% en peso de propileno, siendo el resto esencialmente metano, etano y propano. Esta carga puede contener también entre 0,1 y 2% en peso de compuestos en C4.

La fracción C4 de craqueo por vapor, utilizada ventajosamente para la implementación del procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención, tiene por ejemplo la composición másica media siguiente: 1% en peso de butano, 46,5% en peso de buteno, 51% en peso de butadieno, 1,3% en peso de vinilacetileno, y 0,2% en peso de butino. En algunas fracciones C4, también pueden estar presentes entre 0,1 y 2% en peso de compuestos en C3 y de compuestos en C5.

La fracción C5 de craqueo por vapor, utilizada ventajosamente para la implementación del procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención, tiene por ejemplo la siguiente composición: 21% en peso de pentanos, 45% en peso de pentenos, 34% en peso de pentadienos.

La gasolina de craqueo por vapor o gasolina de pirólisis, utilizada ventajosamente para la implementación del procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención, corresponde a una fracción hidrocarbonada cuya temperatura de ebullición está generalmente comprendida entre 0 y 300°C, preferentemente entre 10 y 250°C. Los hidrocarburos poliinsaturados a hidrogenar presentes en dicha gasolina de craqueo por vapor son en particular compuestos diolefinicos (butadieno, isopreno, ciclopentadieno, etc.), compuestos estirénicos (estireno, alfa-metilestireno, etc.) y compuestos indénicos (indeno, etc.). La gasolina de craqueo por vapor comprende generalmente la fracción C5-C12 con trazas de C3, C4, C13, C14, C15 (por ejemplo entre 0,1 y 3% en peso para cada una de estas

fracciones). Por ejemplo, una carga formada a partir de gasolina de pirólisis tiene generalmente la siguiente composición: 5 a 30% en peso de compuestos saturados (parafinas y naftenos), 40 a 80% en peso de compuestos aromáticos, 5 a 20% en peso de monoolefinas, 5 a 40% en peso de diolefinas, 1 al 20% en peso de compuestos alquénil-aromáticos, formando el conjunto de los compuestos 100%. Contiene además de 0 a 1000 ppm en peso de azufre, preferentemente de 0 a 500 ppm en peso de azufre.

De manera preferida, la carga de hidrocarburos poliinsaturados tratada de acuerdo con el procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención es una fracción C2 de craqueo por vapor, o una fracción C2-C3 de craqueo por vapor, o una gasolina de craqueo por vapor.

El procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención tiene como objetivo eliminar dichos hidrocarburos poliinsaturados presentes en dicha carga a hidrogenar sin hidrogenar los hidrocarburos monoinsaturados. Por ejemplo, cuando dicha carga es una fracción C2, el procedimiento de hidrogenación selectiva tiene como objetivo hidrogenar selectivamente el acetileno. Cuando dicha alimentación es una fracción C3, el procedimiento de hidrogenación selectiva tiene como objetivo hidrogenar selectivamente el propadieno y el metilacetileno. En el caso de una fracción C4, el objetivo es eliminar el butadieno, el vinilacetileno (VAC) y el butino, en el caso de una fracción C5, el objetivo es eliminar los pentadienos. Cuando dicha carga es una gasolina de craqueo por vapor, el procedimiento de hidrogenación selectiva tiene como objetivo hidrogenar selectivamente dichos hidrocarburos poliinsaturados presentes en dicha carga a tratar de manera que los compuestos diolefínicos estén parcialmente hidrogenados en monoolefinas y que los compuestos estirénicos e indénicos estén parcialmente hidrogenados en compuestos aromáticos correspondientes, evitando la hidrogenación de los núcleos aromáticos.

La implementación tecnológica del procedimiento de hidrogenación selectiva se lleva a cabo, por ejemplo, mediante inyección, en corriente ascendente o descendente, de la carga de hidrocarburos poliinsaturados y del hidrógeno en al menos un reactor de lecho fijo. Dicho reactor puede ser de tipo isotérmico o de tipo adiabático. Se prefiere un reactor adiabático. La carga de hidrocarburos poliinsaturados puede diluirse ventajosamente mediante una o más reinyecciones del efluente, procedente de dicho reactor en el que se produce la reacción de hidrogenación selectiva, en diversos puntos del reactor, situados entre la entrada y la salida del reactor a fin de limitar el gradiente de temperatura en el reactor. La implementación tecnológica del procedimiento de hidrogenación selectiva según la invención también se puede llevar a cabo ventajosamente mediante la implantación de al menos dicho catalizador soportado en una columna de destilación reactiva o en reactores-intercambiadores, o en un reactor de tipo suspensión. El flujo de hidrógeno se puede introducir al mismo tiempo que la carga a hidrogenar y/o en uno o más puntos diferentes del reactor.

La hidrogenación selectiva de las fracciones C2, C2-C3, C3, C4, C5 y C5+ de craqueo por vapor se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida, preferentemente en fase líquida para las fracciones C3, C4, C5, y C5+, y en fase gaseosa para las fracciones C2 y C2-C3. Una reacción en fase líquida permite reducir el coste energético y aumentar la duración de ciclo del catalizador.

De manera general, la hidrogenación selectiva de una carga de hidrocarburos que contiene compuestos poliinsaturados que contienen al menos 2 átomos de carbono por molécula y que tienen un punto de ebullición final menor o igual a 300°C se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa, a una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,1 y 10 y a una velocidad volumétrica horaria V.V.H. (definida como la relación entre el caudal volumétrico de carga y el volumen del catalizador) comprendida entre 0,1 y 200 h⁻¹ para un procedimiento llevado a cabo en fase líquida, o a una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,5 y 1000, y a una velocidad volumétrica horaria V.V.H. comprendida entre 100 y 40000 h⁻¹ para un procedimiento llevado a cabo en fase gaseosa.

En una realización según la invención, cuando se lleva a cabo un procedimiento de hidrogenación selectiva en el que la carga es una gasolina de craqueo por vapor que comprende compuestos poliinsaturados, la relación molar (hidrógeno)/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) está generalmente comprendida entre 0,5 y 10, preferiblemente entre 0,7 y 5,0 e incluso más preferiblemente entre 1,0 y 2,0, la temperatura está comprendida entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 200°C e incluso más preferiblemente entre 30 y 180°C, la velocidad volumétrica horaria (V.V.H.) está generalmente comprendida entre 0,5 y 100 h⁻¹, preferiblemente entre 1 y 50 h⁻¹ y la presión está generalmente comprendida entre 0,3 y 8,0 MPa, preferiblemente entre 1,0 y 7,0 MPa e incluso más preferiblemente entre 1,5 y 4,0 MPa.

Más preferiblemente, se lleva a cabo un procedimiento de hidrogenación selectiva en el que la carga es una gasolina de craqueo por vapor que comprende compuestos poliinsaturados, la relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) está comprendida entre 0,7 y 5,0, la temperatura está comprendida entre 20 y 200°C, la velocidad volumétrica horaria (V.V.H.) generalmente está comprendida entre 1 y 50 h⁻¹ y la presión está comprendida entre 1,0 y 7,0 MPa.

Aún más preferiblemente, se lleva a cabo un procedimiento de hidrogenación selectiva en el que la carga es una gasolina de craqueo por vapor que comprende compuestos poliinsaturados, la relación molar hidrógeno/(compuestos

poliinsaturados a hidrogenar) está comprendida entre 1,0 y 2,0, la temperatura está comprendida entre 30°C y 180°C, la velocidad volumétrica horaria (V.V.H.) está generalmente comprendida entre 1 y 50 h⁻¹ y la presión está comprendida entre 1,5 y 4,0 MPa.

- 5 Se ajusta el caudal de hidrógeno a fin de disponer de una cantidad suficiente para hidrogenar teóricamente el conjunto de los compuestos poliinsaturados y mantener un exceso de hidrógeno a la salida del reactor.

10 En otra realización según la invención, cuando se lleva a cabo un procedimiento de hidrogenación selectiva en el que la alimentación es una fracción C2 de craqueo por vapor y/o una fracción C2-C3 de craqueo por vapor que comprende compuestos poliinsaturados, la relación molar (hidrógeno)/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) está generalmente comprendida entre 0,5 y 1000, preferiblemente entre 0,7 y 800, la temperatura está comprendida entre 0 y 300°C, preferiblemente entre 15 y 280°C, la velocidad volumétrica horaria (V.V.H.) está generalmente comprendida entre 100 y 40000 h⁻¹, preferentemente entre 500 y 30000 h⁻¹ y la presión está generalmente comprendida entre 0,1 y 6,0 MPa, preferentemente entre 0,2 y 5,0 MPa.

15 Procedimiento de hidrogenación de los aromáticos

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento para la hidrogenación de al menos un compuesto aromático o poliaromático contenido en una carga de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 650°C, generalmente entre 20 y 650°C, y preferiblemente entre 20 y 450°C. Dicha carga de hidrocarburos que contiene al menos un compuesto aromático o poliaromático se puede elegir entre las siguientes fracciones petrolíferas o petroquímicas: el reformado de la reformación catalítica, queroseno, gasóleo ligero, gasóleo pesado, destilados craqueados, tales como aceite de reciclaje FCC, gasóleo de unidades de coquización, destilados de hidrocrqueo.

25 El contenido en compuestos aromáticos o poliaromáticos contenidos en la carga de hidrocarburos tratada en el procedimiento de hidrogenación según la invención está generalmente comprendido entre 0,1 y 80% en peso, preferiblemente entre 1 y 50% en peso, y de manera particularmente preferida entre 2 y 35% en peso, basándose el porcentaje en el peso total de la carga de hidrocarburos. Los compuestos aromáticos presentes en dicha carga de hidrocarburos son, por ejemplo, benceno o alquil aromáticos tales como tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno o p-xileno, o incluso aromáticos que tienen varios núcleos aromáticos (poliaromáticos), tales como el naftaleno.

30 El contenido en azufre o cloro de la carga es generalmente inferior a 5000 ppm en peso de azufre o de cloro, preferentemente inferior a 100 ppm en peso, y de manera especialmente preferida inferior a 10 ppm en peso.

35 La implementación tecnológica del procedimiento de hidrogenación de los compuestos aromáticos o poliaromáticos se lleva a cabo por ejemplo mediante inyección, en corriente ascendente o descendente, de la carga de hidrocarburos y del hidrógeno en al menos un reactor de lecho fijo. Dicho reactor puede ser de tipo isotérmico o de tipo adiabático. Se prefiere un reactor adiabático. La carga de hidrocarburos puede diluirse ventajosamente mediante una o más reinyecciones del efluente, procedente de dicho reactor en el que se produce la reacción de hidrogenación de los aromáticos, en varios puntos del reactor, situados entre la entrada y la salida del reactor con el fin de limitar el gradiente de temperatura en el reactor. La implementación tecnológica del procedimiento de hidrogenación aromática según la invención también se puede llevar a cabo ventajosamente mediante la implantación de al menos dicho catalizador soportado en una columna de destilación reactiva o en reactores-intercambiadores o en un reactor del tipo suspensión. El flujo de hidrógeno se puede introducir al mismo tiempo que la carga a hidrogenar y/o en uno o más puntos diferentes del reactor.

40 La hidrogenación de compuestos aromáticos o poliaromáticos se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida, preferentemente en fase líquida. De manera general, la hidrogenación de compuestos aromáticos o poliaromáticos se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 y 350°C, preferiblemente entre 50 y 325°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 20 MPa, preferiblemente entre 0,5 y 10 MPa, a una relación molar hidrógeno/(compuestos aromáticos a hidrogenar) entre 0,1 y 10, y a una velocidad volumétrica horaria V.V.H. comprendida entre 0,05 y 50 h⁻¹, preferentemente entre 0,1 y 10 h⁻¹ de una carga de hidrocarburos que contiene compuestos aromáticos o poliaromáticos y que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 650°C, generalmente entre 20 y 650°C, y preferiblemente entre 20 y 450°C.

55 Se ajusta el caudal de hidrógeno a fin de disponer una cantidad suficiente para hidrogenar teóricamente el conjunto de los compuestos aromáticos y mantener un exceso de hidrógeno a la salida del reactor.

60 La conversión de compuestos aromáticos o poliaromáticos es generalmente superior a 20% en moles, preferentemente superior a 40% en moles, más preferentemente superior a 80% en moles, y de forma especialmente preferente superior a 90% en moles de los compuestos aromáticos o poliaromáticos contenidos en la carga hidrocarbonada. La conversión se calcula dividiendo la diferencia entre los moles totales de compuestos aromáticos o poliaromáticos en la carga de hidrocarburos y en el producto por los moles totales de compuestos aromáticos o poliaromáticos en la carga de hidrocarburos.

65

Según una variante particular del procedimiento según la invención, se lleva a cabo un procedimiento para hidrogenar benceno a partir de una carga de hidrocarburos, tal como el reformado de una unidad de reformación catalítica. El contenido de benceno en dicha carga de hidrocarburos está generalmente comprendido entre 0,1 y 40% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 35% en peso, y de manera particularmente preferida entre 2 y 30% en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de la carga de hidrocarburos.

El contenido en azufre o en cloro de la carga es generalmente inferior a 10 ppm en peso de azufre o de cloro respectivamente, y preferiblemente inferior a 2 ppm en peso.

La hidrogenación del benceno contenido en la carga de hidrocarburos se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida, preferentemente en fase líquida. Cuando se lleva a cabo en fase líquida, puede estar presente un disolvente, tal como ciclohexano, heptano, octano. De manera general, la hidrogenación del benceno se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 y 250°C, preferiblemente entre 50 y 200°C, y más preferiblemente entre 80 y 180°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 0,5 y 4 MPa, a una relación molar hidrógeno/(benceno) entre 0,1 y 10 y a una velocidad volumétrica horaria V.V.H. comprendida entre 0,05 y 50 h⁻¹, preferentemente entre 0,5 y 10 h⁻¹.

La conversión del benceno es generalmente superior a 50% en moles, preferiblemente superior a 80% en moles, de manera más preferida superior a 90% en moles y particularmente preferiblemente superior a 98% en moles.

La invención se ilustrará ahora mediante los ejemplos siguientes que no son limitativos en modo alguno.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de alúmina AL-1

Se sintetiza un gel de alúmina mediante una mezcla de aluminato de sodio y de sulfato de aluminio. La reacción de precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 60°C, a un pH de 9, durante 60 minutos y con agitación a 200 rpm.

El gel así obtenido se somete a un mezclado sobre un mezclador de brazo en Z para proporcionar la pasta. La extrusión se lleva a cabo pasando la pasta a través de una boquilla provista de orificios de 1,6 mm de diámetro en forma de trilóbulo. Los extruidos así obtenidos se secan bajo un flujo de aire seco a 150°C durante 12 horas y después se calcinan a 450°C bajo un flujo de aire seco durante 5 horas. El extruido se somete a un tratamiento hidrotermal a 650°C en presencia de una disolución acuosa que contiene ácido acético a 6,5% en peso con respecto al peso de alúmina durante 3 horas en autoclave, después se calcina bajo aire seco a 1000°C durante 2 horas en un reactor tubular. Se obtiene alúmina AL-1.

La alúmina AL-1 tiene una superficie específica de 80 m²/g, un volumen poroso (determinado por porosimetría de Hg) de 0,85 ml/g y un diámetro mesoporoso de 35 nm.

El contenido en sodio es de 0,0350% en peso con respecto al peso total de la alúmina, y el contenido en azufre es de 0,15% en peso con respecto al peso total de la alúmina.

Ejemplo 1bis: Preparación de alúmina AL-2

Se sintetiza un gel de alúmina mediante una mezcla de aluminato de sodio y sulfato de aluminio. La reacción de precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 60°C, a un pH de 9, durante 60 minutos y con agitación a 200 rpm.

El gel así obtenido se somete a un mezclado en un mezclador de brazo en Z para proporcionar la pasta. La extrusión se lleva a cabo haciendo pasar la pasta a través de una boquilla provista de orificios de 1,6 mm de diámetro en forma de trilóbulo. Los extruidos así obtenidos se secan bajo un flujo de aire seco a 150°C durante 12 horas y después se calcinan a 450°C bajo un flujo de aire seco durante 5 horas. Se obtiene alúmina AL-2.

La alúmina AL-2 tiene una superficie específica de 255 m²/g, un volumen poroso (determinado por porosimetría de Hg) de 0,7 ml/g y un diámetro mesoporoso de 12 nm.

El contenido en sodio es de 0,0350% en peso con respecto al peso total de la alúmina y el contenido de azufre es de 0,15% en peso con respecto al peso total de la alúmina.

Ejemplo 2: Preparación de una disolución acuosa de precursores de Ni

La disolución acuosa de precursores de Ni (disolución S1) utilizada para la preparación del catalizador A se prepara disolviendo 43,5 g de nitrato de níquel (NiNO₃, proveedor Stream Chemicals®) en un volumen de 13 ml de agua destilada. Se obtiene la disolución S1 cuya concentración de Ni es de 350 g de Ni por litro de disolución.

Ejemplo 3: Preparación de una disolución acuosa de precursores de Ni con compuesto orgánico (según la etapa xx)

La disolución acuosa de precursores de Ni (disolución S2) utilizada para la preparación de los catalizadores B a G se prepara disolviendo 43,5 g de nitrato de níquel (NiNO_3 , proveedor Strem Chemicals®) y ácido malónico (CAS 141-82-2; proveedor Fluka®) en un volumen de 13 ml de agua destilada. La relación molar aditivo/Ni es 0,5. Se obtiene la disolución S2 cuya concentración de Ni es de 350 g de Ni por litro de disolución.

Ejemplo 4: Preparación de una disolución acuosa de los precursores de la aleación NiCu (Ni al 5%)

La disolución acuosa de precursores de Ni (disolución S3) utilizada para la preparación de los catalizadores C, D, E y G se prepara disolviendo 14,5 g de nitrato de níquel (NiNO_3 , proveedor Strem Chemicals®) en un volumen de 13 ml de agua destilada. Se obtiene una disolución cuya concentración de Ni es de 116,6 g de Ni por litro de disolución. Se añade entonces el precursor nitrato de cobre para tener en particular una relación molar Ni/Cu de 3 (catalizadores C a F). Se obtiene la disolución S3. Permite introducir los precursores de la aleación de NiCu con un contenido másico de Ni con respecto al catalizador final de aproximadamente 5% en peso.

Ejemplo 5: Preparación de un catalizador A

La disolución S2 preparada en el ejemplo 3 se impregna en seco, añadiéndola gota a gota a 10 g de alúmina AL-1 obtenida según el ejemplo 1.

El sólido así obtenido se seca después en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

El aire seco usado en este ejemplo y en todos los ejemplos siguientes contiene menos de 5 gramos de agua por kilogramo de aire.

El precursor de catalizador así obtenido se impregna en seco con una disolución acuosa que contiene ácido fórmico con una relación molar de HCOOH/Ni igual a 1 mol/mol.

Al final de la impregnación de la disolución acuosa que contiene el ácido fórmico, el precursor de catalizador se somete a un tratamiento térmico a 150°C, 2 horas bajo un flujo de aire que contiene 50 gramos de agua por kilogramo de aire seco con un caudal de 1 l/h/g de catalizador, después durante 1 hora a 120°C bajo un flujo de aire seco.

Después, la disolución S3 se impregna en seco sobre el precursor de catalizador anterior. El contenido de Ni objetivo en esta etapa es de 5% en peso de Ni con respecto al peso del catalizador final. El sólido así obtenido se seca después en estufa durante la noche a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

Se obtiene el catalizador A cuyas características se dan en las tablas 1 y 2 siguientes.

Ejemplo 6: Preparación de un catalizador B según la invención

La disolución S3 se impregna en seco gota a gota sobre 10 g del soporte AL-1. El contenido de Ni objetivo en esta etapa es de 5% en peso de Ni con respecto al peso del catalizador final. El sólido así obtenido se seca después en estufa durante la noche a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas. Se obtiene el precursor de catalizador final, B'.

Después, la disolución S2 preparada en el Ejemplo 3 se impregna en seco, añadiéndola gota a gota, sobre el precursor de catalizador final B'.

El sólido así obtenido se seca después en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

El precursor de catalizador obtenido se impregna en seco con una disolución acuosa que contiene ácido fórmico con una relación molar HCOOH/Ni igual a 1 mol/mol.

Al final de la impregnación de la disolución acuosa que contiene el ácido fórmico, el precursor de catalizador se somete a un tratamiento térmico a 150°C, 2 horas bajo un flujo de aire que contiene 50 gramos de agua por kilogramo de aire seco con un caudal de 1 l/h/g de catalizador, después durante 1 hora a 120°C bajo un flujo de aire seco. El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

Se obtiene el catalizador B, cuyas características se dan en las tablas 1 y 2 siguientes.

Ejemplo 7: Preparación de un catalizador C (no conforme)

La disolución S3 se impregna en seco gota a gota sobre 10 g del soporte AL-1. El contenido de Ni objetivo en esta etapa es de 5% en peso de Ni con respecto al peso del catalizador final. El sólido así obtenido se seca después en estufa durante la noche a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

Se obtiene el precursor de catalizador final, C'.

La disolución S1 preparada en el ejemplo 2 se impregna entonces en seco, añadiéndola gota a gota, sobre el precursor de catalizador C'.

El sólido así obtenido se seca a continuación en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

El precursor de catalizador así obtenido se impregna en seco con una disolución acuosa que contiene ácido fórmico con una relación molar de HCOOH/Ni igual a 1 mol/mol.

Al final de la impregnación de la disolución acuosa que contiene el ácido fórmico, el precursor de catalizador se somete a un tratamiento térmico a 150°C, 2 horas bajo un flujo de aire que contiene 50 gramos de agua por kilogramo de aire seco con un caudal de 1 l/h/g de catalizador, después durante 1 hora a 120°C bajo un flujo de aire seco. El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

Se obtiene el catalizador C, cuyas características se dan en las tablas 1 y 2 siguientes.

Ejemplo 8: Preparación de un catalizador D (no conforme)

La disolución S3 se impregna en seco gota a gota sobre 10 g del soporte AL-2. El contenido de Ni objetivo en esta etapa es de 5% en peso de Ni con respecto al peso del catalizador final. El sólido así obtenido se seca después en estufa durante la noche a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

Se obtiene el precursor de catalizador final, D'.

La disolución S2 preparada en el ejemplo 3 se impregna entonces en seco, añadiéndola gota a gota, sobre el precursor de catalizador final, D'.

El sólido así obtenido se seca después en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

El precursor de catalizador así obtenido se impregna en seco con una disolución acuosa que contiene ácido fórmico con una relación molar de HCOOH/Ni igual a 1 mol/mol.

Al final de la impregnación de la disolución acuosa que contiene el ácido fórmico, el precursor de catalizador se somete a un tratamiento térmico a 150°C, 2 horas bajo un flujo de aire que contiene 50 gramos de agua por kilogramo de aire seco con un caudal de 1 l/h/g de catalizador, después durante 1 hora a 120°C bajo un flujo de aire seco. El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

Se obtiene el catalizador D, cuyas características se dan en las tablas 1 y 2 siguientes.

Ejemplo 9: Preparación de un catalizador E (no conforme)

La disolución S2 preparada en el ejemplo 3 se impregna en seco, añadiéndola gota a gota, sobre 10 g de alúmina AL-1 obtenida según el Ejemplo 1.

El sólido así obtenido se seca después en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

El aire seco utilizado en este ejemplo y en todos los ejemplos siguientes contiene menos de 5 gramos de agua por kilogramo de aire.

El precursor de catalizador E' así obtenido se impregna en seco con una disolución acuosa que contiene ácido fórmico con una relación molar HCOOH/Ni igual a 1 mol/mol.

Al final de la impregnación de la disolución acuosa que contiene el ácido fórmico, el precursor de catalizador se somete a un tratamiento térmico a 150°C, 2 horas bajo un flujo de aire que contiene 50 gramos de agua por kilogramo de aire seco con un caudal de 1 l/h/g de catalizador, después durante 1 hora a 120°C bajo un flujo de aire seco.

- 5 Se obtiene el catalizador E, cuyas características se dan en las tablas 1 y 2 siguientes.

El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

- 10 Ejemplo 10: Preparación de un catalizador F (no conforme)

La disolución S3 se impregna en seco gota a gota sobre 10 g del soporte AL-1. El contenido de Ni buscado en esta etapa es de 5% en peso de Ni con respecto al peso del catalizador final. El sólido así obtenido se seca después en estufa durante la noche a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

Se obtiene el precursor de catalizador final, F'.

- 20 La disolución S2 preparada en el Ejemplo 3 se impregna en seco, añadiéndola gota a gota, sobre el precursor de catalizador F'.

El sólido así obtenido se seca después en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas.

- 25 Se obtiene el catalizador F cuyas características se dan en las Tablas 1 y 2 siguientes.

El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

- 30 Ejemplo 11: Preparación de un catalizador G (no conforme)

La disolución S2 preparada en el Ejemplo 3 se impregna en seco, añadiéndola gota a gota, sobre 10 g de alúmina AL-1 obtenida según el Ejemplo 1.

- 35 El sólido así obtenido se seca después en estufa durante 12 horas a 120°C, después se calcina bajo un flujo de aire seco de 1 l/h/g de catalizador a 450°C durante 2 horas. El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 9 a continuación. Se obtiene el catalizador G cuyas características se dan en las Tablas 1 y 2 siguientes.

- 40 El precursor de catalizador se reduce entonces en las condiciones tales como se describen en el Ejemplo 12 a continuación.

Ejemplo 12: Caracterización

- 45 Todos los catalizadores contienen los contenidos objetivos durante la impregnación, es decir, 15% del elemento níquel (caracterizado por fluorescencia X) con respecto al peso total del catalizador, y el % de cobre añadido (caracterizado por fluorescencia X).

- 50 La cantidad de aleación obtenida después de la etapa de calcinación y después de reducción se determinó mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) sobre muestras de catalizador en forma de polvo.

- 55 La cantidad de níquel en forma metálica obtenida después de la etapa de reducción se determinó mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) en muestras de catalizador en forma de polvo. Entre la etapa de reducción y durante toda la caracterización por DRX, los catalizadores nunca se liberan al aire libre. Los diagramas de difracción se obtienen mediante análisis radiocristalográfico mediante un difractómetro utilizando el método clásico de los polvos con radiación $K\alpha_1$ del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

- 60 El porcentaje de reducción se calculó calculando el área de la línea de Ni^0 situada alrededor de $52^\circ 2\theta$, sobre el conjunto de los difractogramas de cada muestra de catalizador analizada, restando después la señal presente a temperatura ambiente debajo de la línea a 52° y que se debe a la alúmina.

- 65 La Tabla 1 siguiente reúne los porcentajes de reducción o también el contenido de níquel metálico Ni^0 (expresado en % en peso con respecto al peso total de níquel "activo"; es decir, sin tener en cuenta el níquel que compone la aleación) para todos los catalizadores A a E caracterizados por DRX después de una etapa de reducción a 170°C durante 90 minutos bajo un flujo de hidrógeno. Estos valores también se compararon con el porcentaje de reducción obtenido

para el catalizador A (Ni solo) después de una etapa de reducción convencional (es decir, a una temperatura de 400°C durante 15 horas bajo un flujo de hidrógeno).

A temperatura ambiente en todos los catalizadores, después de la calcinación, que contienen cobre y níquel, se detecta alúmina en forma delta y theta, y grandes líneas de NiO y CuO.

También se detecta después de la reducción una línea correspondiente a la aleación en la forma Ni_{0,76}Cu_{0,24}.

Con el fin de evaluar el porcentaje de reducibilidad y por lo tanto la formación de Ni⁰, se mide el área de la línea de Ni⁰ situada alrededor de 52°2θ, sobre el conjunto de los difractogramas, restando la señal presente a la temperatura ambiente por debajo de la línea de 52° y que se debe a la alúmina. De este modo, es posible determinar el porcentaje relativo de Ni⁰ cristalizado después de la reducción.

La Tabla 1 a continuación recapitula los porcentajes de reducibilidad o incluso el contenido de Ni⁰ para todos los catalizadores caracterizados por DRX después de la reducción a 170°C durante 90 minutos bajo un flujo de hidrógeno. Estos valores también se compararon con el porcentaje de reducción obtenido para el catalizador G (Ni solo) después de una etapa de reducción convencional (es decir, a una temperatura de 400°C durante 15 horas bajo un flujo de hidrógeno).

Tabla 1

Catalizador	Reducción final	Contenido de Ni para la 1ª imp. (% peso)	Contenido de Ni para la 2ª imp. (% peso)	Relación molar Ni/Cu	Porcentaje de Ni ⁰ solo (DRX) después de la reducción (%)
A (invención)	170°C, 90 minutos	15	5	3	90
B (invención)	170°C, 90 minutos	5	15	3	95
C (comparativo)	170°C, 90 minutos	5	15	3	100
D (comparativo)	170°C, 90 minutos	5	15	3	100
E (comparativo)	170°C, 90 minutos	-	15	-	0
F (comparativo)	170°C, 90 minutos	5	15		95
G (comparativo)	170°C, 90 minutos	15	-		70
G (comparativo)	400°C, 15h	15	-	-	0

Tabla 2

Catalizador	Soporte	Adición de NiCu	Tamaño de partícula (nm)*	Grosor de la corteza/diámetro del grano (%)	Relación de densidad de Ni entre corteza y núcleo (dCorteza/dnúcleo)	Contenido de Ni en la corteza /Ni total (%)
A	AL-1	Post-impregnación	2,2	6,8	5	66
B	AL-1	Preimpregnación	2,1	5	11	72
C (no conforme)	AL-1	Preimpregnación	14	4,2	6	65
D (no conforme)	AL-2	Preimpregnación	10,2	Repartición homogénea	-	-
E (no conforme)	AL-1	-	3	7	8	68
F (no conforme)	AL-1	Pre impregnación	2,5	Repartición homogénea	-	-
G (no conforme)	AL-1	-	2,4	Repartición homogénea	-	-

* Tamaño de las partículas a partir de 15% de Níquel que no componen la aleación.

Ejemplo 13: Ensayos catalíticos: rendimientos en hidrogenación selectiva de una mezcla que contiene estireno e isopreno (A_{HID1})

Los catalizadores A a G descritos en los ejemplos anteriores se ensayan con respecto a la reacción de hidrogenación selectiva de una mezcla que contiene estireno e isopreno.

La composición de la carga a hidrogenar selectivamente es la siguiente: 8% en peso de estireno (proveedor Sigma Aldrich®, pureza 99%), 8% en peso de isopreno (proveedor Sigma Aldrich®, pureza 99%), 84% en peso de n-heptano (disolvente) (proveedor VWR®, pureza > 99% HPLC chromanorm). Esta composición corresponde a la composición inicial de la mezcla de reacción. Esta mezcla de moléculas modelos es representativa de una gasolina de pirólisis.

La reacción de hidrogenación selectiva se lleva a cabo en un autoclave de 500 ml de acero inoxidable, equipado con agitación mecánica con accionamiento magnético y que puede funcionar bajo una presión máxima de 100 bar (10 MPa) y temperaturas comprendidas entre 5°C y 200°C.

Se añaden a un autoclave 214 ml de n-heptano (proveedor VWR®, pureza > 99% HPLC chromanorm) y una cantidad de 3 ml de catalizador. El autoclave se cierra y se purga. Después, el autoclave se presuriza a 35 bar (3,5 MPa) de hidrógeno. El catalizador se reduce primero *in situ*, a 170°C durante 90 minutos bajo un flujo de hidrógeno de 1 l/h/g (rampa de subida en temperatura de 1°C/min) para los catalizadores A a G (lo que corresponde aquí a la etapa g) del procedimiento de preparación según la invención según una realización). Después, el autoclave se lleva a la temperatura de ensayo igual a 30°C. En el tiempo $t=0$ se introducen aproximadamente 30 g de una mezcla que contiene estireno, isopreno y n-heptano en el autoclave. La mezcla de reacción tiene entonces la composición descrita anteriormente y se inicia la agitación a 1600 rpm. La presión se mantiene constante a 35 bar (3,5 MPa) en el autoclave con la ayuda de una botella depósito situada aguas arriba del reactor.

Se lleva a cabo otro ensayo para el catalizador A, pero con una temperatura de reducción del catalizador de 400°C durante 15 horas.

El progreso de la reacción se controla tomando muestras del medio de reacción a intervalos de tiempo regulares: el estireno se hidrogena en etilbenceno, sin hidrogenación del anillo aromático, y el isopreno se hidrogena en metilbutenos. Si la reacción se prolonga más tiempo del necesario, los metilbutenos se hidrogenan a su vez en isopentano. El consumo de hidrógeno también se controla en el tiempo mediante la disminución de la presión en una botella depósito situada aguas arriba del reactor. La actividad catalítica se expresa en moles de H_2 consumidos por minuto y por gramo de Ni.

Las actividades catalíticas medidas para los catalizadores A a G se dan en la Tabla 3 a continuación. Están relacionados con la actividad catalítica (A_{HID1}) medida para el catalizador A preparado en condiciones de reducción convencionales (a una temperatura de 400°C durante 16 horas bajo un flujo de hidrógeno).

Ejemplo 14: Ensayos catalíticos: rendimientos en hidrogenación de tolueno (A_{HID2})

Los catalizadores A a G descritos en los ejemplos anteriores también se ensayan con respecto a la reacción de hidrogenación de tolueno. La reacción de hidrogenación selectiva se lleva a cabo en el mismo autoclave que el descrito en el Ejemplo 13.

Se añaden a un autoclave 214 ml de n-heptano (proveedor VWR®, pureza > 99% HPLC chromanorm) y una cantidad de 3 ml de catalizador. El autoclave se cierra y se purga. Después, el autoclave se presuriza a 35 bar (3,5 MPa) de hidrógeno. El catalizador se reduce primero *in situ*, a 170°C durante 90 minutos bajo un flujo de hidrógeno de 1 l/h/g (rampa de subida de temperatura de 1°C/min) para los catalizadores A a G (lo que corresponde aquí a la etapa g) del procedimiento de preparación según la invención según una realización). Después de añadir 216 ml de n-heptano (proveedor VWR®, pureza > 99% HPLC chromanorm), el autoclave se cierra, se purga, y después se presuriza a 35 bar (3,5 MPa) de hidrógeno, y se lleva a la temperatura de ensayo igual a 80°C. En el tiempo $t=0$ se introducen aproximadamente 26 g de tolueno (proveedor SDS®, pureza > 99,8%) en el autoclave (la composición inicial de la mezcla de reacción es entonces tolueno 6% en peso/n-heptano 94% en peso), y se inicia la agitación a 1600 rpm. La presión se mantiene constante a 35 bar (3,5 MPa) en el autoclave con la ayuda de una botella depósito situada aguas arriba del reactor. El progreso de la reacción se controla tomando muestras del medio de reacción a intervalos de tiempo regulares: el tolueno se hidrogena completamente en metilciclohexano. El consumo de hidrógeno también se controla en el tiempo mediante la disminución de la presión en una botella depósito situada aguas arriba del reactor. La actividad catalítica se expresa en moles de H_2 consumidos por minuto y por gramo de Ni.

Las actividades catalíticas medidas para los catalizadores A a G se dan en la Tabla 3 a continuación. Están relacionadas con la actividad catalítica (A_{HID2}) medida para el catalizador C. A modo de comparación, el catalizador G también se preparó en condiciones de reducción convencionales (a una temperatura de 400°C durante 16 horas bajo un flujo de hidrógeno en un reactor de flujo *ex situ*).

Tabla 3

Tabla 3: Comparación de los rendimientos en hidrogenación selectiva de una mezcla que contiene estireno e isopreno (A_{HID1}) y en hidrogenación de tolueno (A_{HID2})

Catalizador	Reducción (°C)	A_{HID1} (%)	A_{HID2} (%)
A (compatible)	170°C, 16h	180	175

B (conforme)	170°C, 16h	175	170
C (no conforme)	170°C, 16h	100	100
D (no conforme)	170°C, 16h	60	70
E (no conforme)	170°C, 16h	<1	<1
F (no conforme)	170°C, 16h	55	45
G (no conforme)	170°C, 16h	<1	<1
G (no conforme)	400°C, 16h	120	135

Esto muestra claramente los rendimientos en A_{HID1} y A_{HID2} mejorados de los catalizadores A, B según la invención, con respecto a los catalizadores B a G no conformes. Los catalizadores A y B se reducen a 170°C a altura de 90%, y tienen partículas de tamaño pequeño repartidas en una "egg-shell". El catalizador C tiene partículas grandes debido al uso de la disolución S2 sin aditivos. Su actividad catalítica sigue siendo interesante debido a la presencia de 80% de Ni reducido debido a la adición de NiCu. Los catalizadores D y F tienen efectivamente partículas pequeñas y reducidas a altura de 90%, pero no están repartidas en una corteza, de ahí la actividad reducida. Los catalizadores F y G, a pesar de las partículas pequeñas, no son activos. La ausencia de NiCu no permite obtener Ni reducido, fase activa en la hidrogenación, a 170°C.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que comprende níquel y cobre, a razón de 1 y 50% en peso de elemento níquel, medido por fluorescencia X, con respecto al peso total del catalizador, y un segundo elemento metálico de cobre, a razón de 0,5 a 15% en peso de elemento cobre, medido por fluorescencia X, con respecto al peso total del catalizador, y un soporte de alúmina, caracterizándose dicho catalizador por que:
 - el níquel se reparte tanto sobre una corteza en la periferia del soporte como en el núcleo del soporte, siendo el grosor de dicha corteza, medido por la microsonda Castaing, comprendido entre 2% y 15% del diámetro del catalizador;
 - la relación de densidad del níquel entre la corteza y el núcleo es estrictamente superior a 3;
 - dicha corteza comprende más de 25% en peso de elemento níquel con respecto al peso total de níquel contenido en el catalizador;
 - la relación molar entre níquel y cobre está comprendida entre 0,5 y 5;
 - al menos una parte del níquel y del cobre se encuentra en forma de una aleación de níquel-cobre;
 - el contenido de níquel comprendido en la aleación de níquel-cobre está comprendido entre 0,5 y 15% en peso de elemento níquel con respecto al peso total del catalizador,
 - el tamaño de las partículas de níquel, medido en forma de óxido, en el catalizador, es inferior a 7 nm.
2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que la relación de densidad de níquel entre la corteza y el núcleo es superior o igual a 3,5.
3. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha corteza comprende más de 40% en peso de elemento níquel con respecto al peso total de níquel contenido en el catalizador.
4. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el intervalo de transición entre el núcleo y la corteza del catalizador está comprendido entre 0,05% y 3% del diámetro del catalizador.
5. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el tamaño de las partículas de níquel en el catalizador es inferior a 5 nm.
6. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido en azufre del soporte de alúmina está comprendido entre 0,001% y 2% en peso con respecto al peso total del soporte de alúmina, y el contenido en sodio de dicho soporte de alúmina está comprendido entre 0,001% y 2% en peso con respecto al peso total de dicho gel de alúmina.
7. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el grosor de dicha corteza está comprendido entre 2,5% y 12% del diámetro del catalizador.
8. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la relación de densidad de níquel entre la corteza y el núcleo está comprendida entre 3,8 y 15.
9. Procedimiento para preparar un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizándose dicho procedimiento por que:
 - a) proporcionar un gel;
 - b) moldear el gel de alúmina de la etapa a);
 - c) someter el gel de alúmina moldeado obtenido al final de la etapa b) a un tratamiento térmico que comprende al menos una etapa de tratamiento hidrotermal en un autoclave en presencia de una disolución ácida, a una temperatura comprendida entre 100 y 800°C, y al menos una etapa de calcinación, a una temperatura comprendida entre 400 y 1500°C, realizada después de la etapa de tratamiento hidrotermal, para obtener un soporte de alúmina;
 - d) llevar a cabo la secuencia de las siguientes subetapas:
 - d1) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos un precursor de níquel para obtener un precursor de catalizador,
 - d2) secar el precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d1) a una temperatura inferior a 250°C;

d3) poner en contacto el precursor de catalizador seco obtenido al final de la etapa d2) con al menos una disolución que contiene al menos un aditivo orgánico elegido entre los aldehídos que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula, las cetonas o las poliecetonas que contienen de 3 a 18 átomos de carbono por molécula, los éteres y ésteres que contienen de 2 a 14 átomos de carbono por molécula, los alcoholes o polialcoholes que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula y los ácidos carboxílicos o poliácidos carboxílicos que contienen de 1 a 14 átomos de carbono por molécula, siendo la relación molar entre el aditivo orgánico y el níquel superior a 0,05 mol/mol;

d4) llevar a cabo un tratamiento hidrotermal del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa d3) a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas bajo un flujo gaseoso que comprende entre 5 y 650 gramos de agua por kg de gas seco;

e) llevar a cabo la secuencia de las siguientes subetapas:

e1) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos una disolución que contiene al menos un precursor de cobre y un precursor de níquel a una concentración de níquel deseada para obtener, sobre el catalizador final, un contenido comprendido entre 0,5 y 15% en peso de elemento níquel con respecto al peso total del catalizador final;

e2) llevar a cabo al menos una etapa de secado del precursor de catalizador obtenido al final de la etapa e1) a una temperatura inferior a 250°C;

llevándose a cabo las etapas d) y e) por separado en cualquier orden,

f) poner en contacto el soporte de alúmina con al menos una disolución que contiene al menos un compuesto orgánico que comprende al menos una función ácido carboxílico, o al menos una función alcohol, o al menos una función éster, o al menos una función amida, o al menos una función amina,

llevándose a cabo la etapa f) al mismo tiempo que la subetapa d1) de la etapa d), o bien antes o después de la etapa d), pero antes de la etapa g), entendiéndose que cuando se lleva a cabo la etapa f) antes o después de la etapa d), entonces dicha etapa f) incluye secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 250°C después de poner el soporte en contacto con dicha disolución que comprende al menos un compuesto orgánico;

g) reducir el precursor de catalizador de las etapas a) a f) poniendo en contacto dicho precursor de catalizador con un gas reductor a una temperatura mayor o igual a 150°C e inferior a 250°C.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la relación molar entre dicho compuesto orgánico introducido en la etapa f) y el elemento níquel también introducido en la etapa d1) está comprendida entre 0,01 y 5,0 mol/mol.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10, en el que las etapas d1) y f) se llevan a cabo simultáneamente.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el compuesto orgánico de la etapa f) se elige entre el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido tartrónico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido pirúvico, ácido levulínico, el etilenglicol, el propano-1,3-diol, el butano-1,4-diol, el glicerol, el xilitol, el manitol, el sorbitol, el dietilenglicol, la glucosa, la gamma valerolactona, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, la formamida, la N-metilformamida, la acetamida, la N-metilacetamida, la N,N-dimetilmetanamida, la 2-pirrolidona, la γ -lactama, la lactamida, la urea, la alanina, la arginina, la lisina, la prolina, la serina, EDTA.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el precursor de cobre se elige entre el acetato de cobre, el acetilacetato de cobre, el nitrato de cobre, el sulfato de cobre, el cloruro de cobre, el bromuro de cobre, el yoduro de cobre o el fluoruro de cobre.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que en la etapa d3) el aditivo orgánico se elige entre el ácido fórmico, el formaldehído, el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido oxálico, el ácido glicólico, el ácido malónico, el etanol, el metanol, el formiato de etilo, el formiato de metilo, el paraldehído, el acetaldehído, el ácido gamma-valerolactónico, la glucosa, el sorbitol y el trioxano.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que la relación molar entre el aditivo orgánico introducido en la etapa d2) y el níquel está comprendida entre 0,1 y 5 mol/mol.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en el que el compuesto orgánico de la etapa f) es diferente del aditivo orgánico de la etapa d2).

- 5 17. Procedimiento de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados que contienen al menos 2 átomos de carbono por molécula contenidos en una carga de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 300°C, procedimiento el cual se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 10 MPa, a una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,1 y 10, y a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 0,1 y 200 h⁻¹ cuando se lleva a cabo el procedimiento en fase líquida, o a una relación molar hidrógeno/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) comprendida entre 0,5 y 1000, y a una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 100 y 40000 h⁻¹ cuando el procedimiento se lleva a cabo en fase gaseosa, en presencia de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 10 18. Procedimiento para la hidrogenación de al menos un compuesto aromático o poliaromático contenido en una carga de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición final menor o igual a 650°C, llevándose a cabo dicho procedimiento en fase gaseosa o en fase líquida, a una temperatura comprendida entre 30 y 350°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 20 MPa, a una relación molar hidrógeno/(compuestos aromáticos a hidrogenar) entre 0,1 y 10, y a una velocidad volumétrica horaria V.V.H. comprendida entre 0,05 y 50 h⁻¹, en presencia de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 15

Figura 1

