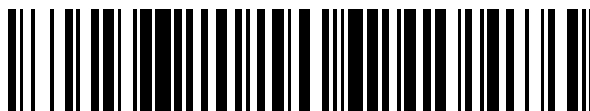


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 593**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
C07C 51/377 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2013** **PCT/US2013/040997**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013** **WO13173372**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013** **E 13726929 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020** **EP 2849884**

54 Título: **Catalizadores de reducción**

30 Prioridad:

15.05.2012 US 201261647464 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2021

73 Titular/es:

ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 E. Faries Parkway
Decatur, IL 62526, US

72 Inventor/es:

SALEM, GEORGE, FREDRICK;
ZHU, GUANG;
HAGMEYER, ALFRED, GERHARD y
DIAS, ERIC, L.

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 822 593 T3

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

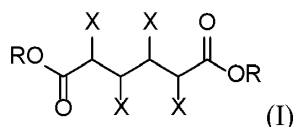
DESCRIPCIÓN

Catalizadores de reducción

5 Antecedentes

I. Campo

10 La presente invención se refiere generalmente a catalizadores heterogéneos que se componen de platino y rodio sobre un soporte cuyas superficies exteriores se seleccionan al menos del grupo que consiste en zircona, zircona estabilizada (dopada), y mezclas de las mismas. Los catalizadores de la presente invención son particularmente útiles para la reducción selectiva de composiciones de fórmula (I) o una mono o dilactona del mismo:



15 en la que cada "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o ácidos dicarboxílicos y derivados de los mismos. Más particularmente, la presente invención se refiere a catalizadores para la hidrodesoxigenación selectiva
20 de tales composiciones para dar ácidos dicarboxílicos y/o derivados de los mismos, especialmente ácido adípico y/o derivados del mismo.

II. Técnica relacionada

25 El petróleo crudo es actualmente la fuente de la mayor parte de productos básicos y productos químicos orgánicos especializados. Muchos de estos productos químicos se emplean en la fabricación de polímeros y otros materiales. Los ejemplos incluyen etileno, propileno, estireno, bisfenol A, ácido tereftálico, ácido adípico, caprolactama, hexametilendiamina, adiponitrilo, caprolactona, ácido acrílico, acrilonitrilo, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol y otros. El petróleo crudo se refina en primer lugar para dar productos intermedios hidrocarbonados tales como etileno,
30 propileno, benceno y ciclohexano. A continuación, estos productos intermedios hidrocarbonados normalmente se oxidan selectivamente usando diversos procedimientos para producir el producto químico deseado. Por ejemplo, el petróleo crudo se refina para dar ciclohexano, que luego se oxida selectivamente para dar "aceite KA", que luego se oxida adicionalmente para la producción de ácido adípico, un monómero industrial importante usado para la producción de nilón-6,6. A nivel industrial, se emplean muchos procedimientos conocidos para producir estos
35 productos petroquímicos a partir de precursores encontrados en el petróleo crudo. Por ejemplo, véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley 2009 (7ª edición).

40 Durante muchos años, ha habido interés en usar materiales biorrenovables como materia prima para reemplazar o complementar el petróleo crudo. Véase, por ejemplo, Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1998. Además, se han realizado esfuerzos para producir ácido adípico a partir de recursos renovables usando procedimientos que implican una combinación de procedimientos biocatalíticos y quimiocatalíticos. Véase, por ejemplo, "Bencene-Free Synthesis of Adipic Acid", Frost *et al.* Biotechnol. Prog. 2002, vol. 18, págs. 201-211, y las patentes estadounidenses n.ºs 4.400.468 y 5.487.987.

45 Uno de los principales desafíos para convertir recursos biorrenovables, tales como hidratos de carbono (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa), en productos químicos básicos y especializados es la retirada selectiva de átomos de oxígeno del hidrato de carbono. Se conocen enfoques para convertir enlaces sencillos carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno. Véase, por ejemplo: la patente estadounidense n.º 5.516.960; la publicación de solicitud de patente estadounidense US2007/0215484 y la patente japonesa n.º 78.144.506. Sin embargo, cada uno de estos enfoques conocidos presenta diversas limitaciones y se cree que, actualmente, no se
50 usa ninguno de tales métodos a nivel industrial para la fabricación de productos químicos especializados o industriales.

55 Sigue existiendo la necesidad de nuevos catalizadores viables a nivel industrial para la conversión selectiva y comercialmente significativa de enlaces sencillos carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno, especialmente cuando se aplica en relación con la producción de productos químicos a partir de sustratos dicarboxilados que contienen hidroxilo (por ejemplo, ácidos aldáricos), y especialmente para la producción de productos químicos a partir de sustratos dicarboxilados que contienen polihidroxilo (por ejemplo, ácido glucárico) para dar productos químicos importantes tales como el ácido adípico.

60 El documento EP 1839746 describe un catalizador de tres vías para purificar el gas de escape emitido de un motor de combustión interna de un vehículo de motor. El documento WO 2011/109051 describe composiciones que

comprenden un resto de ácido adípico.

Sumario

5 La presente invención se refiere a un catalizador heterogéneo que comprende platino y rodio sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en zircona que se compone de zircona y no más del 5% en peso de otros materiales, zircona estabilizada (dopada) que se compone de zircona y entre el 1% en peso y el 40% en peso de dopantes, y mezclas de las mismas, en el que la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de desde 3:1 hasta 1:2, el platino está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,1% en peso hasta el 0,8% en peso, y en el que el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de 5 nm a 70 nm.

La presente invención se refiere a composiciones de catalizador que comprenden platino y rodio y un soporte cuyas superficies expuestas se seleccionan al menos del grupo de zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, en las que la razón molar de platino con respecto a rodio sobre el soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2 y el porcentaje en peso total de platino y rodio es menor de aproximadamente el 10% en peso. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 200 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 125 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 60 m²/g. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, el platino está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 1,4% en peso. En algunas realizaciones, el rodio está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 0,8% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 4% en peso; en otras realizaciones, la cantidad total es igual a o menor de aproximadamente el 2% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso. En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de tipo cubierta cuyas superficies exteriores se impregnan con los metales para crear una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor igual a o menor de aproximadamente 150 µm.

La presente invención también se refiere a composiciones de catalizador heterogéneo útiles para la hidredesoxigenación selectiva de composiciones de fórmula general ROOC(CX)_yCOOR, en la que "y" es al menos 2, "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo, para dar ácidos dicarboxílicos y derivados de los mismos, en las que el catalizador comprende platino y rodio y un soporte seleccionado del grupo de zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, la razón molar de platino con respecto a rodio sobre el soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2 y el porcentaje en peso total de platino y rodio es menor de aproximadamente el 4% en peso (del peso total de catalizador). En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 200 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 125 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 60 m²/g. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, el platino está presente en una cantidad de hasta

aproximadamente el 1,4% en peso. En algunas realizaciones, el rodio está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 0,8% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso. En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio.

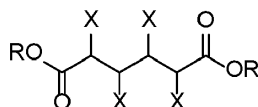
- 5 En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de tipo cubierta cuyas superficies exteriores se impregnan con los metales para crear una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor igual a o menor de aproximadamente 150 μm .

- La presente invención se refiere adicionalmente a catalizadores de hidroxigenación selectiva que comprenden platino y rodio y un soporte cuyas superficies expuestas se seleccionan al menos del grupo de zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, en los que la razón molar de platino con respecto a rodio sobre el soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2, el porcentaje en peso total de platino y rodio es menor de aproximadamente el 10% en peso y el diámetro de poro promedio del catalizador está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m^2/g y aproximadamente 200 m^2/g . En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m^2/g y aproximadamente 125 m^2/g . En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m^2/g y aproximadamente 60 m^2/g . En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, el platino está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 1,4% en peso. En algunas realizaciones, el rodio está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 0,8% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 4% en peso; en otras realizaciones, la cantidad total es igual a o menor de aproximadamente el 2% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso. En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de tipo cubierta cuyas superficies exteriores se impregnan con los metales para crear una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor igual a o menor de aproximadamente 150 μm .

- Además, la presente invención se refiere a catalizadores que comprenden platino y rodio y un soporte cuyas superficies exteriores se seleccionan al menos del grupo que consiste en zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, en los que la razón molar de platino con respecto a rodio sobre el soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2, el porcentaje en peso total de platino y rodio está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 4% en peso y el área superficial del catalizador es igual a o menor de aproximadamente 60 m^2/g . En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m^2/g y aproximadamente 60 m^2/g . En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, el platino está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 1,4% en peso. En algunas realizaciones, el rodio está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 0,8% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 2% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso. En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de tipo cubierta cuyas superficies exteriores se impregnan con los metales para crear una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor igual a o menor de aproximadamente 150 μm .

La presente invención también se refiere a catalizadores que comprende platino y rodio y un soporte cuyas superficies exteriores se seleccionan al menos del grupo que consiste en zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, en los que la razón molar de platino con respecto a rodio sobre el soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2 y el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 200 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 125 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 60 m²/g. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 2% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso. En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de tipo cubierta cuyas superficies exteriores se impregnan con los metales para crear una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor igual a o menor de aproximadamente 150 µm.

La presente invención también se refiere a procedimientos para preparar ácido adípico o derivados del mismo que comprenden hacer reaccionar un sustrato de fórmula (I) o una mono o dilactona del mismo:



en la que cada "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, con hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende platino y rodio sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en un soporte de zircona que se compone de zircona y no más del 5% en peso de otros materiales, un soporte de zircona estabilizada (dopada) que se compone de zircona y entre el 1% en peso y el 40% en peso de dopantes, y mezclas de las mismas, en el que la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de desde 3:1 hasta 1:2, el platino está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,4% en peso hasta el 1,4% en peso, el rodio está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,1% en peso hasta el 0,8% en peso, y en el que el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de 5 nm a 70 nm, para convertir el sustrato en ácido adípico y/o un derivado del mismo.

En algunas realizaciones en el presente documento, se encuentran procedimientos para preparar ácido adípico o derivados del mismo que comprenden hacer reaccionar un sustrato que comprende material de la fórmula ROOC(CX)_yCOOR, en la que "y" es al menos 2, "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo, con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende platino y rodio y un soporte cuyas superficies exteriores del soporte se seleccionan al menos del grupo que consiste en zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, en el que la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2, para convertir el sustrato en ácido adípico y/o un derivado del mismo. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 200 m²/g. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 125 m²/g. En algunas realizaciones, el

área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 60 m²/g. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 10% en peso. En otras realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 4% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 2% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso.

También se describen en el presente documento catalizadores que comprenden platino y rodio y un soporte cuyas superficies exteriores del soporte se seleccionan al menos del grupo que consiste en zircona y zircona estabilizada, en los que la razón molar de platino con respecto a rodio en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:1, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 70 nm y el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 125 m²/g. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino y rodio se impregna en el soporte para formar una cubierta exterior impregnada con metales que rodea un núcleo de material de soporte esencialmente no impregnado. En algunas realizaciones, el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, el área superficial del soporte está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m²/g y aproximadamente 60 m²/g. En algunas realizaciones, al menos una parte del platino está presente como Pt(0). En algunas realizaciones, al menos una parte del rodio está presente como Rh(0). En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 20 nm. En algunas realizaciones, los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 12 nm. En algunas realizaciones, el platino está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 1,4% en peso. En algunas realizaciones, el rodio está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 0,8% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 10% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 4% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente es igual a o menor de aproximadamente el 2% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de platino y rodio presente está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso. En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de tipo cubierta cuyas superficies exteriores se impregnan con los metales para crear una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor igual a o menor de aproximadamente 150 µm.

También se describen en el presente documento procedimientos para producir un producto de ácido adípico que comprende hacer reaccionar, en presencia de un catalizador que comprende platino y rodio y un soporte cuyas superficies exteriores se seleccionan al menos del grupo que comprende zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas, en el que la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2 y el porcentaje en peso total de platino y rodio es igual a o menor de aproximadamente el 10% en peso (del peso total de catalizador), con un sustrato de la fórmula general ROOC(CX)_yCOOR, en la que "y" es al menos 2, "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo, en condiciones para producir un producto de ácido adípico en un rendimiento de al menos el 80%.

Otros objetos y características resultarán evidentes y/o se señalarán a continuación en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una fotografía de TEM de un ejemplo de un catalizador recién preparado según la presente invención que comprende el 0,6% en peso de platino y el 0,2% en peso de rodio sobre un soporte de zircona en el que al menos aproximadamente el 50% de los tamaños de partícula de las partículas de metal están en el intervalo de aproximadamente 5-20 nm (aumento de 88 k veces).

La figura 2 es una fotografía de TEM de un ejemplo de un catalizador recién preparado según la presente invención que comprende el 0,6% en peso de platino y el 0,2% en peso de rodio sobre un soporte de zircona en el que al menos aproximadamente el 50% de los tamaños de partícula de las partículas de metal están en el intervalo de aproximadamente 5-10 nm (aumento de 255 k veces).

Descripción detallada

Según la presente invención, los solicitantes dan a conocer catalizadores heterogéneos que se componen de platino y rodio sobre un soporte cuyas superficies exteriores son al menos zircona, zircona estabilizada (dopada) o mezclas de las mismas.

Los catalizadores heterogéneos de la presente invención son útiles generalmente para la hidroxigenación selectiva. Los catalizadores descritos en el presente documento son útiles en la hidroxigenación selectiva de composiciones de la fórmula general $\text{ROOC}(\text{CX})_y\text{COOR}$, en la que "y" es al menos 2, "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo, para dar los ácidos dicarboxílicos correspondientes y derivados de los mismos de la fórmula general $\text{ROOC}(\text{CH})_y\text{COOR}$, en la que "y" es al menos 2 y hasta aproximadamente 10, preferiblemente entre aproximadamente 2 y 4, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo.

Los catalizadores de la presente invención son catalizadores heterogéneos en fase sólida. Los catalizadores descritos en el presente documento comprenden metales sobre al menos las superficies externas (las "superficies expuestas") de un soporte cuyas superficies exteriores se seleccionan al menos del grupo de zircona, zircona estabilizada (dopada) y mezclas de las mismas. En la presente invención, los soportes consisten esencialmente en zircona o zircona estabilizada (dopada). Un soporte de zircona significa un soporte que se compone de zircona y no más de aproximadamente el 5% en peso de otros materiales, más normalmente menos de aproximadamente el 2% en peso, no añadido intencionadamente para realizar una función específica. Normalmente, estos materiales "traza" son hafnio, sílice y/o titania. La zircona existe en una o más fases cristalinas: como esencialmente monoclinica, esencialmente tetragonal, monoclinica con una pequeña fracción de tetragonal o tetragonal con una pequeña fracción de monoclinica. La zircona estabilizada (también denominada zircona "dopada") es zircona en combinación con uno o más óxidos de metal añadidos intencionadamente para estabilizar una o más de las fases en las que puede existir la zircona, y normalmente la adición o las adiciones está(n) presente(s) para estabilizar la fase tetragonal de la zircona. Los dopantes usados para estabilizar la zircona pueden comprender entre aproximadamente el 1% en peso y aproximadamente el 40% en peso del peso total del material estabilizado, pero más normalmente comprenden menos de aproximadamente el 20% en peso del peso total del material estabilizado. Los dopantes/estabilizadores típicos incluyen sílice, titania, lantana, itria, ceria, wolframio, molibdeno, lantánidos, sulfato y mezclas de los mismos. Los dopantes preferidos son wolframio, molibdeno y sílice. Los expertos habituales en la técnica pueden producir fácilmente soportes de catalizador compuestos útiles.

La forma general del soporte de catalizador no es crítica. Los catalizadores pueden tener la forma de, por ejemplo, esferas, perlas, cilindros, formas lobuladas (por ejemplo, bilobulada, trilobulada, estrella), con orificios (por ejemplo, anillos, perlas con núcleo, esferas, cilindros o formas de lóbulo), y la distribución de metales sobre la superficie del soporte puede ser uniforme o no uniforme. Normalmente, el metal se distribuye de tal manera que forma una cubierta exterior impregnada con metales que tiene un grosor en el intervalo de aproximadamente 30 μm a aproximadamente 150 μm , y más normalmente el grosor de la cubierta exterior impregnada con metales es igual a o menor de aproximadamente 100 μm .

Se ha descubierto que los catalizadores de la presente invención son particularmente eficaces como catalizadores de hidroxigenación, en parte porque el área superficial de los soportes de los mismos está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m^2/g y aproximadamente 200 m^2/g , preferiblemente está en el intervalo de entre aproximadamente 15 m^2/g y aproximadamente 125 m^2/g , y más preferiblemente igual a o menor de aproximadamente 60 m^2/g . En diversas realizaciones, el área superficial de los soportes está en el intervalo de desde aproximadamente 15 m^2/g hasta aproximadamente 60 m^2/g . Además, controlando los diámetros de poro promedio del soporte también beneficia ventajosa e inesperadamente el rendimiento de los catalizadores de la presente invención; con ese fin, los diámetros de poro promedio de los soportes de la presente invención están en el intervalo de al menos aproximadamente 5 nanómetros (nm) a aproximadamente 70 nanómetros (nm), preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 40 nm, y muestran una distribución de tamaño de poro monomodal o multimodal. El volumen de poro de los soportes de los catalizadores de la presente invención está en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 ml/g hasta aproximadamente 1,0 ml/g, y más normalmente es menor de o igual a aproximadamente 0,5 ml/g. Los diámetros de poro promedio y los volúmenes de poro se determinan según los procedimientos descritos en E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380 y la norma ASTM D4222-03(2008) Método de prueba convencional para la determinación de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de catalizadores y portadores de catalizador mediante mediciones volumétricas estáticas. El área superficial se determina según los métodos descritos en S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309-331, y la norma ASTM D3663-03(2008) Método de prueba convencional para el área superficial de catalizadores y portadores de catalizador.

Los catalizadores de la presente invención pueden producirse mediante procedimientos de deposición conocidos en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, humedad incipiente, intercambio iónico y precipitación por deposición y

absorción del exceso de disolución (volumen mayor al intercambio iónico o la humedad incipiente), deposición física en fase vapor, deposición química en fase vapor, recubrimiento por disolución o recubrimiento por lavado. En diversas realizaciones, puede realizarse una dispersión uniforme formando una lechada o suspensión heterogénea del soporte en combinación con complejos de metal solubilizados. En determinadas realizaciones, los soportes
 5 pueden dispersarse inicialmente en un líquido tal como agua; después de eso, en tales realizaciones, los complejos de metal solubilizados pueden añadirse a la lechada que contiene el soporte. A continuación, la mezcla heterogénea de sólido y líquidos puede agitarse, mezclarse y/o removerse o fluidizarse para mejorar la uniformidad de la dispersión de los componentes del catalizador que, a su vez, permite la deposición más uniforme de metales sobre la superficie del soporte tras la retirada de los líquidos y la realización de tratamientos adicionales que puedan ser
 10 necesarios para producir el catalizador (y se describe con más detalle a continuación en el presente documento). También es posible el orden opuesto de adición (es decir, añadir el soporte a la disolución de metales).

El platino se añade normalmente al soporte como una disolución de un precursor soluble o como un coloide. Los compuestos que contienen platino útiles en la presente invención incluyen compuestos que contienen nitrógeno tales
 15 como dinitrato de platino (II), nitrato de platino (IV), oxinitrato de platino, nitrato de tetraaminoplatino (II), hidrogenofosfato de tetraaminoplatino (II), hidrogenocarbonato de tetraaminoplatino (II), hidróxido de tetraaminoplatino (II), complejo de etanolamina-hexahidroxiplatinato (IV), complejos de metal alcalino-hexahidroxiplatinato (IV), complejos de tetraalquilamonio-hexahidroxiplatinato (IV), acetilacetanoato de platino (II), oxalato de platino (II), nitrito de diamina-platino (II), nitrito de potasio-platino (II), oxalato de potasio y platino (II) y
 20 compuestos que contienen cloruro tales como cloruro de platino (IV), cloruro de platino (II), complejo de etanolamina-cloruro de platino (IV), tetracloroplatinato (II) de potasio o sodio o amonio, cloruro de tetraaminoplatino (II) y dicloruro de diamina-Pt (II), entre otros. Algunos compuestos preferidos incluyen dinitrato de platino (II), cloruro de platino (IV) y tetracloroplatinato (II) de potasio o sodio. Las disoluciones de precursor de platino pueden estabilizarse opcionalmente mediante ácidos minerales, amoniaco, disoluciones de metales alcalinos tales como
 25 NaOH, sales de metales alcalinos tales como NaCl, etanolamina o ácidos carboxílicos tales como ácido glicólico o ácido oxálico.

El componente de rodio de los catalizadores de la presente invención se añade normalmente al soporte como una disolución de un precursor soluble o como un coloide. Los compuestos que contienen rodio útiles en la presente
 30 invención incluyen hexaclororodato (III) de amonio, hexaclororodato (III) de metal alcalino, hidróxido de hexaaminorodio (III), cloruro de hexaaminorodio (III), sesquióxido de rodio hidratado, acetilacetanoato de rodio (III), trinitrato de rodio, tricloruro de rodio (III), acetato de rodio (III) y acetato de etanolamina y rodio (II). Algunos compuestos preferidos incluyen tricloruro de rodio (III) y trinitrato de rodio (III).

No se cree que el orden de adición de los precursores de metal en combinación con el material de soporte sea crítico. Los expertos habituales en la técnica reconocerán que los componentes que contienen metales pueden combinarse con el material de soporte secuencialmente (fijación por separado) o simultáneamente (fijación única). Y, tal como se describió anteriormente, entre otros procedimientos útiles, la deposición de metales puede lograrse mediante técnicas de impregnación química en húmedo y/o mediante recubrimiento físico (por ejemplo,
 40 pulverización de aerosoles sobre microgránulos en rotación). La(s) temperatura(s) a la(s) que tiene lugar la deposición de los precursores de metal puede(n) oscilar desde temperatura ambiental o por debajo hasta aproximadamente 120°C dependiendo del procedimiento de deposición seleccionado, y los expertos habituales en la técnica pueden seleccionar fácilmente el procedimiento de deposición apropiado y las condiciones para realizar la deposición de los compuestos que contienen metales sobre (y en) el soporte.

Tras la adición de los compuestos que contienen metales al soporte, puede secarse el precursor de catalizador que contiene metales. El secado puede llevarse a cabo a temperatura ambiental o a una temperatura elevada de hasta aproximadamente 120°C. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C, y más preferiblemente a una temperatura de al menos
 50 aproximadamente 60°C. La etapa de secado puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que oscila entre aproximadamente unos pocos minutos y unos pocos días. Normalmente, el tiempo de secado está en el intervalo de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 24 horas. El secado del precursor de catalizador puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una secadora de banda, en un horno rotatorio de combustión directa o en un horno rotatorio de combustión indirecta. Cuando se usa el recubrimiento físico para la deposición de metales, el secado puede realizarse simultáneamente con la etapa de recubrimiento en la cámara de recubrimiento. Tras la deposición de los precursores de metales, puede añadirse un agente químico auxiliar (por ejemplo, agente de precipitación), o bien antes y/o bien después del secado, para convertir los precursores en formas que pueden reducirse más fácilmente o descomponerse térmicamente.

Tras el secado, el soporte que tiene el compuesto de precursor depositado sobre el mismo, y posiblemente en el mismo, se somete normalmente a al menos un tratamiento térmico, en condiciones oxidantes (calcínación), inertes (nitrógeno, argón) y/o reductoras (reductores en fase gas o fase líquida), según sea necesario para los metales del catalizador, con el fin de convertir el platino y el rodio depositados sobre el mismo en Pt(0) y Rh(0). En algunas realizaciones, los catalizadores pueden calcinarse y, a continuación, el metal puede reducirse adicionalmente para
 65 dar Pt(0) y Rh(0) *in situ* (es decir, en el reactor). En el caso de platino, el platino del compuesto puede reducirse para dar Pt(0) tras el tratamiento térmico, independientemente de si la atmósfera es oxidante, inerte o reductora. Por

tanto, el/los tratamiento(s) térmico(s) puede(n) llevarse a cabo, por ejemplo, en aire. Preferiblemente, la descomposición sustancial del precursor de Pt se produce durante la calcinación y al menos una parte del platino se convierte en Pt(0). En el caso de rodio, el rodio se reduce preferiblemente para dar Rh(0) en condiciones de atmósfera reductora. Por tanto, en diversas realizaciones, el/los tratamiento(s) térmico(s) se lleva(n) a cabo bajo una

La(s) temperatura(s) a la(s) que se lleva(n) a cabo el/los tratamiento(s) de calcinación oscila(n) generalmente entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 600°C. Más normalmente, la(s) temperatura(s) del/de los tratamiento(s) térmico(s) oscila(n) entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 550°C. El tratamiento térmico se lleva a cabo normalmente durante un periodo de tiempo que oscila entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 16 horas. Más normalmente, el tratamiento térmico se lleva a cabo durante un periodo de tiempo que oscila entre aproximadamente 2 horas y aproximadamente 12 horas. Por ejemplo, a una temperatura de tratamiento térmico de aproximadamente 350°C, el tiempo del tratamiento a esa temperatura está en el intervalo de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 6 horas.

Cuando un tratamiento térmico se lleva a cabo bajo una atmósfera que contiene gas de hidrógeno (atmósfera reductora), el tratamiento térmico en tales condiciones reductoras en fase gas se lleva a cabo generalmente a un intervalo de temperatura desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 500°C. Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en presencia de un agente reductor en fase líquida, el tratamiento térmico en condiciones reductoras en fase líquida se lleva a cabo a un intervalo de temperatura desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 95°C. Debe entenderse que un tratamiento térmico en condiciones reductoras puede llevarse a cabo opcionalmente *in situ* en un reactor químico antes del uso del catalizador dadas las temperaturas de reacción empleadas normalmente, por ejemplo, en la producción de un producto de ácido adípico a partir de un sustrato de ácido glucárico. En diversas realizaciones, un tratamiento térmico en condiciones reductoras puede llevarse a cabo después de un tratamiento de calcinación.

Opcionalmente, puede emplearse una etapa de lavado después de un tratamiento térmico para retirar los contraiones que no pueden descomponerse de los compuestos de precursor de metal, tales como Na, K, Cl. Las disoluciones de lavado típicas pueden incluir, por ejemplo, agua, alcoholes, polioles, ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos. La disolución de lavado puede contener opcionalmente un reactivo químico que formará un complejo con los contraiones.

Los metales reducidos depositados sobre las superficies exteriores del soporte están en forma de partículas metálicas: es decir, el platino sobre el catalizador recién preparado existe sustancialmente como partículas sustancialmente de platino (0) y el rodio sobre el catalizador recién preparado existe sustancialmente como partículas de rodio (0). Se ha descubierto que, a pesar de que varían los tamaños de partícula, las partículas metálicas de los catalizadores de la presente invención son sustancialmente de un tamaño en el intervalo de al menos aproximadamente 1 nanómetro (nm) y menor de o igual a aproximadamente 30 nanómetros (nm). Por "tamaño" quiere decirse la dimensión en línea recta más grande de la partícula. Por "sustancialmente" quiere decirse al menos aproximadamente el 50%. Más normalmente, las partículas son sustancialmente de un tamaño igual a o menor de aproximadamente 20 nm y, preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 20 nm (véase, por ejemplo, la fotografía del catalizador recién preparado de la figura 1). Más preferiblemente, las partículas están al menos sustancialmente en el intervalo de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 12 nm, por ejemplo, tal como se muestra en la fotografía de la figura 2.

Debe entenderse que si se elige realizar la reducción, en su totalidad o en parte, de los metales para dar el estado cero del metal en el reactor, se considera que el catalizador de la presente invención es el catalizador que está destinado a realizar la reacción para la cual estaba previsto después de cualquier condición de rampa ascendente que pueda emplearse en reacciones catalíticas de este tipo.

La razón molar de platino con respecto a rodio del catalizador de la presente invención está en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:2. Preferiblemente, la razón molar de platino con respecto a rodio puede variar, por ejemplo, desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:1.

En algunas realizaciones, puede añadirse un tercer metal (M3) para producir un catalizador de Pt/Rh/M3 en el que el metal M3 no es platino ni rodio. En aún otras realizaciones, puede añadirse un cuarto metal (M4) para producir un catalizador de Pt/Rh/M3/M4 en el que el metal M4 no es platino ni rodio, ni tampoco es el mismo metal que el metal M3. El metal M3 y el metal M4 pueden seleccionarse cada uno del grupo de paladio, rutenio, iridio, oro, molibdeno, wolframio, niobio, tántalo, renio y osmio. Más preferiblemente, el metal M3 y el metal M4 se seleccionan de paladio, molibdeno y wolframio.

La carga total de metales en el catalizador final (es decir, excluyendo cualquier metal que se origine como constituyente del soporte) es igual a o menor de aproximadamente el 10% en peso del peso total de catalizador. Generalmente, la carga total de metales está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta

aproximadamente el 4% en peso. Se ha descubierto que las cargas de metales en el intervalo de aproximadamente el 2% en peso o menos son muy eficaces en la conversión de los sustratos dados a conocer en el presente documento para dar los productos deseados. En diversas realizaciones, las cargas de metales en el intervalo de desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 1,5% en peso son particularmente eficaces.

Por tanto, en diversas realizaciones preferidas, los catalizadores comprenden platino en una cantidad de hasta aproximadamente el 1,4% en peso y rodio en una cantidad de hasta aproximadamente el 0,8% en peso, y en diversas realizaciones más preferidas, el Pt está presente en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente el 0,4% en peso hasta aproximadamente el 1,4% en peso y el Rh está presente en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 0,8% en peso.

Los catalizadores de la presente invención son inesperada y particularmente eficaces para la hidrodeshidrogenación de composiciones de la fórmula general $\text{ROOC}(\text{CX})_y\text{COOR}$, en la que “y” es al menos 2, “X” se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada “R” se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo, para dar los ácidos dicarboxílicos correspondientes y un derivado de los mismos que tiene la fórmula general $\text{ROOC}(\text{CH})_y\text{COOR}$, en la que “y” es al menos 2 y cada “R” se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o una mono o dilactona del mismo. Más particularmente, el ácido glucárico y las glucarolactonas, por ejemplo, se convierten eficazmente en ácido adípico con alto rendimiento haciendo reaccionar los mismos en presencia de hidrógeno y una fuente de haluro.

En general, la reacción puede llevarse a cabo en un diseño de reactor discontinuo, semicontinuo o continuo usando reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores en fase de lechada, reactores de lecho móvil o cualquier otro diseño que permita reacciones catalíticas heterogéneas. Los ejemplos de reactores pueden observarse en Chemical Process Equipment - Selection and Design, Couper *et al.*, Elsevier 1990. Debe entenderse que el sustrato, el hidrógeno, cualquier disolvente y el catalizador pueden introducirse en un reactor adecuado por separado o en diversas combinaciones.

Tal como se usa en el presente documento, el término “hidrocarbilo” se refiere a restos de hidrocarbilo, que contienen preferiblemente de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas y saturadas o insaturadas. El hidrocarbilo preferido puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxilo, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, *N*-heterociclilo, heterocicilalquilo, arilo, aralquilo heteroarilo, *N*-heteroarilo, heteroarilalquilo y similares. Un hidrocarbilo puede ser opcionalmente un hidrocarbilo sustituido. Así, los diversos hidrocarbilos pueden seleccionarse además de alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido y similares.

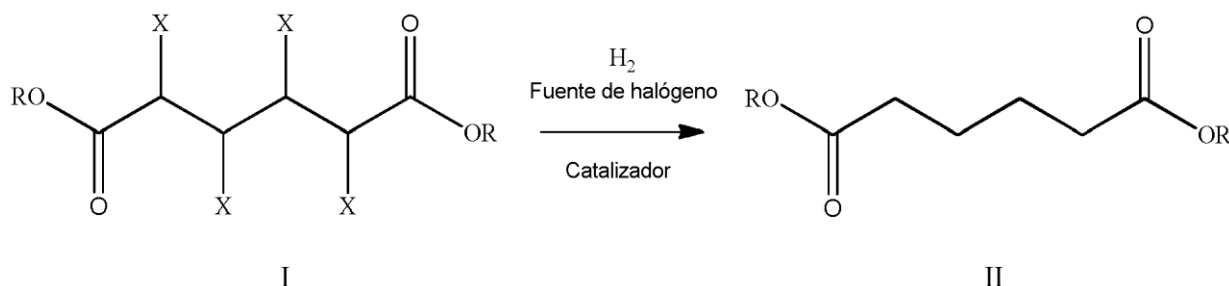
Los iones de formación de sales incluyen, sin limitación, por ejemplo iones amonio e iones de metales (por ejemplo, metales alcalinos y alcalinotérreos). Cuando R es un ion de formación de sales (es decir, un catión), puede considerarse que el grupo carboxilo es un anión (es decir, anión carboxilato).

En diversas realizaciones, el sustrato de hidrodeshidrogenación comprende un compuesto de cinco o seis carbonos, en el que X es hidroxilo y R es independientemente un ion de formación de sales, hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. Cuando, por ejemplo, el sustrato de hidrodeshidrogenación es una cadena de seis carbonos, tiene cuatro centros quirales. Como resultado, son posibles varios estereoisómeros.

El sustrato de hidrodeshidrogenación puede comprender diversas cetonas. Cetonas tales como ácido 2-cetoglucárico (ácido 2,3,4-trihidroxi-5-oxohexanodioico) y ácido 3-cetoglucárico (ácido 2,3,5-trihidroxi-4-oxohexanodioico) son ejemplos de las mismas.

El sustrato de hidrodeshidrogenación puede comprender diversas lactonas que, en muchas realizaciones, están presentes en combinación con ácido glucárico. Por ejemplo, sin desear estar unidos por una teoría, se cree que diversas mono y dilactonas están presentes en equilibrio con el ácido glucárico en disolución acuosa, incluyendo, por ejemplo, D-glucaro-1,4-lactona, D-glucaro-6,3-lactona y D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. Además, se han desarrollado procedimientos para convertir de manera cuantitativa el ácido glucárico o una sal del mismo en disolución en unas o más lactonas y recuperar una corriente de lactonas sustancialmente pura. Por ejemplo, véase “Convenient Large-Scale Synthesis of D-Glucaro-1,4:6,3-dilactone” Gehret *et al.*, J. Org. Chem., 74 (21), págs. 8373-8376 (2009). Además, pueden formarse lactonas tales como L-*treo*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona y L-*eritro*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona a partir de la descomposición térmica de D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. Por tanto, en diversas realizaciones, el sustrato de hidrodeshidrogenación comprende D-glucaro-1,4-lactona. En estas y otras realizaciones, el sustrato de hidrodeshidrogenación comprende D-glucaro-6,3-lactona. Aún más, en estas y otras realizaciones, el sustrato de hidrodeshidrogenación comprende D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. En estas y otras realizaciones, el sustrato de hidrodeshidrogenación comprende L-*treo*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona. Aún todavía más, en estas y otras realizaciones, el sustrato de hidrodeshidrogenación comprende L-*eritro*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona.

Según determinadas realizaciones de la presente invención, puede prepararse un producto de ácido adípico (fórmula II) haciendo reaccionar, en presencia de un catalizador de la presente invención, una fuente de halógeno, un sustrato de hidredesoxigenación de fórmula I e hidrógeno, según la siguiente reacción:



en la que X y R se definen tal como se describió anteriormente.

En realizaciones preferidas, el producto de ácido adípico de fórmula II comprende ácido adípico.

En la reacción anterior, un sustrato de hidredesoxigenación se convierte en un producto de ácido adípico mediante hidredesoxigenación catalítica, en el que los grupos carbono-hidroxilo se convierten en grupos carbono-hidrógeno. En diversas realizaciones, la hidredesoxigenación catalítica es selectiva para los hidroxilos, en la que la reacción se completa sin una conversión sustancial del uno o más de los otros grupos funcionales distintos de hidroxilo del sustrato.

La fuente de halógeno puede estar en una forma seleccionada del grupo que consiste en atómica, iónica, molecular y mezclas de las mismas. Las fuentes de halógeno incluyen ácidos hidrohálcos (por ejemplo, HCl, HBr, HI y mezclas de los mismos; preferiblemente HBr y/o HI), sales de haluro, haluros de alquilo (sustituido o no sustituido) o halógenos elementales (por ejemplo, cloro, bromo, yodo o mezclas de los mismos; preferiblemente bromo y/o yodo). En diversas realizaciones, la fuente de halógeno está en forma molecular y, más preferiblemente, es bromo. En realizaciones más preferidas, la fuente de halógeno es un ácido hidrohálco, en particular bromuro de hidrógeno.

Generalmente, la razón molar de halógeno con respecto al sustrato de hidredesoxigenación es aproximadamente igual a o menor de aproximadamente 1. En diversas realizaciones, la razón en moles de halógeno con respecto al sustrato de hidredesoxigenación es normalmente desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 0,1:1, más normalmente desde aproximadamente 0,7:1 hasta aproximadamente 0,3:1, y todavía más normalmente aproximadamente 0,5:1.

Generalmente, la reacción permite la recuperación de la fuente de halógeno y pueden usarse, recuperarse y reciclarse cantidades catalíticas (cuando la razón molar de halógeno con respecto al sustrato de hidredesoxigenación es menor de aproximadamente 1) de halógeno para su uso continuo como fuente de halógeno.

Generalmente, la temperatura de la mezcla de reacción de hidredesoxigenación es al menos aproximadamente 20°C, normalmente al menos aproximadamente 80°C y más normalmente al menos aproximadamente 100°C. En diversas realizaciones, la temperatura de la reacción de hidredesoxigenación se lleva a cabo en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 250°C, desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 200°C, más preferiblemente desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 80°C, y todavía más preferiblemente entre aproximadamente 140°C y 180°C. Normalmente, la presión parcial de hidrógeno es al menos aproximadamente 25 psia (172 kPa), más normalmente al menos aproximadamente 200 psia (1379 kPa) o al menos aproximadamente 400 psia (2758 kPa). En diversas realizaciones, la presión parcial de hidrógeno es desde aproximadamente 25 psia (172 kPa) hasta aproximadamente 2500 psia (17237 kPa), desde aproximadamente 200 psia (1379 kPa) hasta aproximadamente 2000 psia (13790 kPa), o desde aproximadamente 400 psia (2758 kPa) hasta aproximadamente 1500 psia (10343 kPa).

La reacción de hidredesoxigenación se lleva a cabo normalmente en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados para la reacción de hidredesoxigenación selectiva incluyen agua y ácidos carboxílicos, amidas, ésteres, lactonas, sulfóxidos, sulfonas y mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos incluyen agua, mezclas de agua y ácido carboxílico débil, y ácido carboxílico débil. Un ácido carboxílico débil preferido es ácido acético.

Un producto de ácido adípico puede recuperarse a partir de la mezcla de reacción de hidredesoxigenación mediante uno o más métodos convencionales conocidos en la técnica, incluyendo, por ejemplo, procedimientos de extracción con disolvente, cristalización o evaporación.

Cuando se introducen elementos de la presente invención o las realizaciones preferidas de los mismos, los artículos "un", "una", "el/la" y "dicho/a" pretenden significar que hay uno o más de los elementos. Los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser inclusivos y significan que puede haber elementos adicionales

distintos de los elementos enumerados.

En vista de lo anterior, se observará que se logran varios de los objetos de la invención y se consiguen otros resultados ventajosos.

5 Dado que podrían realizarse diversos cambios en las composiciones y los procedimientos anteriores sin apartarse del alcance de la invención, se pretende que todo el contenido de la descripción anterior se interprete como ilustrativo y no en un sentido limitativo.

10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitativos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

15 Descripción general de la síntesis de los catalizadores de Pt/Rh ejemplificados (mediante impregnación por humedad incipiente)

Se añadió una disolución acuosa de un compuesto de precursor de platino y un compuesto de precursor de rodio a soportes de zircona, titania, sílice, carbono, zeolita y montmorillonita en forma de partículas (ejemplos 1-4) y producto extruido (ejemplo 5) en múltiples porciones. O bien se pipeteó o bien se pulverizó la disolución de precursor de metal sobre el soporte para la impregnación. Cada mezcla se agitó para impregnar uniformemente el soporte. Cada muestra se secó en un horno a 60°C o a temperatura ambiente durante la noche bajo una purga de aire seco. A continuación, se redujo cada muestra bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H₂ y el 95% de N₂) normalmente a 350°C durante 6 horas con una velocidad de rampa de temperatura de 2°C/min. Ajustando las concentraciones de las disoluciones de los compuestos de precursor de platino y rodio, se prepararon una serie de catalizadores con diversas cargas de metales y razones molares de Rh y Pt.

Tal como se ilustra en los ejemplos que siguen, pueden usarse diferentes compuestos de precursor de metal para preparar catalizadores con diversas cargas de metales de Rh y Pt y razones molares de Rh y Pt sobre diferentes soportes. Se encontró que cuando los compuestos de precursor de Rh y Pt eran incompatibles (es decir, que forman un precipitado tras el contacto de disoluciones), se añadió una disolución de precursor de metal al soporte para impregnar el soporte con un metal, seguido por secado en un horno a 60°C o a temperatura ambiente durante la noche bajo una purga de aire seco, y se realizó la adición posterior de la disolución de precursor del otro metal para impregnar el soporte que contiene un único metal con el otro metal. Se secó adicionalmente el material en un horno a 60°C o a temperatura ambiente durante la noche bajo una purga de aire seco.

35 Ejemplo 1: síntesis de catalizador de zircona con Pt/Rh mediante impregnación por humedad incipiente (fijación única)

Se añadió una disolución acuosa de nitrato de platino y nitrato de rodio (20 ml de volumen total que contenía 0,41 g de Rh y 1,17 g de Pt) a un soporte de zircona (100 g, tamaño de partícula de 90-180 µm) en múltiples porciones usando una pipeta a lo largo de un periodo de 10 min. Durante la adición de la disolución, se agitó la mezcla para impregnar uniformemente el soporte. Se secó la muestra en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. A continuación se redujo la muestra bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H₂ y el 95% de N₂) a 350°C durante 6 horas con una velocidad de rampa de temperatura de 2°C/min. El catalizador final contenía el 0,41% en peso de Rh y el 1,17% en peso de Pt.

Ejemplo 2: síntesis de catalizador de zircona con Pt/Rh mediante impregnación por humedad incipiente (fijación por separado)

Se añadió una disolución acuosa de (NH₃)₆Rh(OH)₃ (10 ml de volumen total que contenía 0,12 g de Rh) a un soporte de zircona (50 g, tamaño de partícula de 90-180 µm) en múltiples porciones usando una pipeta a lo largo de un periodo de 5 min. Durante la adición de la disolución, se agitó la mezcla para impregnar uniformemente el soporte. Se secó la muestra en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. A este material, se le añadió una disolución acuosa de nitrato de platino (10 ml de volumen total que contenía 0,27 g de Pt) en múltiples porciones usando una pipeta a lo largo de un periodo de 5 min. Durante la adición de la disolución, se agitó la mezcla para impregnar uniformemente el soporte. Se secó la muestra en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. A continuación se redujo la muestra bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H₂ y el 95% de N₂) a 350°C durante 6 horas con una velocidad de rampa de temperatura de 2°C/min. El catalizador final contenía el 0,24% en peso de Rh y el 0,54% en peso de Pt.

Ejemplo 3: uso de catalizadores de Pt/Rh para la hidrodesoxigenación selectiva de monolactona de ácido glucárico en un reactor discontinuo

Se pesó el catalizador (20 mg) producido según la descripción general expuesta anteriormente en el presente documento en un inserto de vial de vidrio, seguido por la adición de una disolución (100 µl de volumen total) que contenía monolactona de ácido glucárico (0,8 M) y HBr (0,6 M) en ácido acético. Se cargó el inserto de vial de vidrio

- 5 en un reactor a presión y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera del reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 900 psig a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 160°C y se mantuvo a 160°C durante 1,5 horas con agitación orbital. Después de 1,5 horas, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. A continuación se liberó lentamente la presión del reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución transparente con agua desionizada y se analizó mediante Fast-MS (con ácido adípico deuterado d-8 como patrón interno) y HPLC para determinar el rendimiento de ácido adípico. En la tabla 1 se muestra una selección de resultados. Los porcentajes en peso de los metales son en % en peso nominal basándose en el peso total del catalizador.

10

Tabla 1:

Entrada	Tipo de soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen de poro (ml/g)	% en peso de Rh	% en peso de Pt	Rendimiento de ácido adípico (%)
1	ZrO ₂	36	14	0,18	0,82	2,34	93
2	ZrO ₂	36	14	0,18	0,25	0,75	92
3	ZrO ₂	32	16	0,16	0,41	1,17	83
4	ZrO ₂	32	17	0,17	0,41	1,17	97
5	ZrO ₂	46	11	0,14	0,29	0,82	93
6	ZrO ₂	36	13	0,10	0,08	0,44	83
7	ZrO ₂	44	13	0,20	0,29	0,82	93
8	ZrO ₂	44	13	0,20	0,36	1,27	85
9	ZrO ₂	43	16	0,21	0,29	0,82	98
10	ZrO ₂	43	16	0,21	0,40	0,61	98
11	ZrO ₂ (el 5% de SiO ₂)	83	8	0,22	0,29	0,82	96
12	ZrO ₂ (el 12% de La ₂ O ₃)	92	5	0,16	0,31	1,37	82
13	ZrO ₂	114	8	0,33	0,46	1,07	95
14	ZrO ₂	114	8	0,33	0,31	1,37	82
15	ZrO ₂ (el 7% de Y ₂ O ₃)	103	5	0,18	0,31	1,37	89
16	ZrO ₂ (el 7% de Y ₂ O ₃)	103	5	0,18	0,46	1,07	87
17	Sílice	799	8	0,15	1,03	1,95	28
18	Sílice	799	8	0,15	1,29	1,46	26
19	Sílice	287	13	1,25	1,03	1,95	19
20	Sílice	287	13	1,25	0,80	2,43	14
21	Sílice	498	7	0,88	0,41	1,17	40
22	Zeolita	399	9	0,12	0,46	1,07	18
23	Zeolita	399	9	0,12	0,36	1,27	9
24	Zeolita	518	7	0,24	0,46	1,07	16
25	Zeolita	518	7	0,24	0,31	1,37	13
26	Carbono	166	22	0,98	1,03	1,95	72
27	Carbono	166	22	0,98	0,62	2,73	70
28	Carbono	166	22	0,98	0,52	1,36	20
29	Carbono	166	22	0,98	0,31	1,87	19
30	Carbono	1323	6	0,13	1,03	1,95	18
31	Carbono	1323	6	0,13	0,62	2,73	13
32	Carbono	859	8	0,19	1,03	1,95	48
33	Carbono	859	8	0,19	0,62	2,73	40

34	Montmorillonita	210	6	0,38	1,03	1,95	74
35	Montmorillonita	210	6	0,38	0,62	2,73	70
36	Montmorillonita	313	6	0,42	1,03	1,95	70
37	Montmorillonita	313	6	0,42	0,62	2,73	63
38	Titania	49	19	0,19	0,62	2,73	87
39	Titania	50	27	0,27	1,03	1,95	89

Ejemplo 4: síntesis y pruebas de catalizadores de zircona con Pt/Rh y titania con Pt/Rh en un reactor de flujo

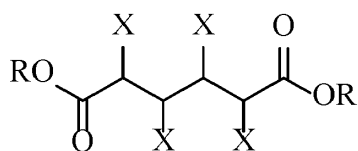
Se prepararon catalizadores de zircona con Pt/Rh y titania con Pt/Rh según los ejemplos anteriores y se sometieron a prueba para evaluar la hidrogenación selectiva de monolactona de ácido glucárico en un reactor de lecho fijo de flujo continuo a lo largo de un periodo de 100 horas. El catalizador de zircona con Pt/Rh fue eficaz para la hidrogenación selectiva de monolactona de ácido glucárico sin ninguna pérdida apreciable de la actividad del catalizador durante la prueba de 100 horas. El catalizador de titania con Pt/Rh mostró una pérdida apreciable de la actividad durante la prueba de 100 horas.

Ejemplo 5: síntesis y pruebas de un catalizador de producto extruido de zircona con Pt/Rh en un reactor de flujo

Se pulverizó una disolución acuosa de nitrato de platino y nitrato de rodio (20 ml de volumen total que contenía 0,20 g de Rh y 0,60 g de Pt) sobre un soporte de zircona (100 g, producto extruido de 1,5×1,5 mm) a lo largo de un periodo de 20 min. Durante la adición de la disolución, se agitó la mezcla para impregnar uniformemente el soporte. Se secó la muestra a temperatura ambiente durante la noche bajo una purga de aire seco en un matraz de fondo redondo de 500 ml en un evaporador rotatorio con rotación suave. A continuación se redujo la muestra bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H₂ y el 95% de N₂) a 350°C durante 6 horas con una velocidad de rampa de temperatura de 2°C/min. El catalizador final contenía el 0,20% en peso de Rh y el 0,60% en peso de Pt ubicados en una cubierta sobre la superficie del producto extruido. Este catalizador fue eficaz para la hidrogenación selectiva de monolactona de ácido glucárico en un reactor de lecho fijo de flujo continuo a lo largo de un periodo de 1000 horas sin ninguna pérdida apreciable de la actividad del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador heterogéneo que comprende platino y rodio sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en zircona que se compone de zircona y no más del 5% en peso de otros materiales, zircona estabilizada (dopada) que se compone de zircona y entre el 1% en peso y el 40% en peso de dopantes, y mezclas de las mismas, en el que la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de desde 3:1 hasta 1:2, el platino está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,4% en peso hasta el 1,4% en peso, el rodio está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,1% en peso hasta el 0,8% en peso, y en el que el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de 5 nm a 70 nm.
2. Catalizador heterogéneo según la reivindicación 1, en el que el soporte es el soporte de zircona que se compone de zircona y no más de aproximadamente el 5% en peso de otros materiales.
3. Catalizador heterogéneo según la reivindicación 1, en el que el área superficial del catalizador es igual a o menor de 60 m²/g.
4. Procedimiento para preparar ácido adípico o derivados del mismo, que comprende hacer reaccionar un sustrato de fórmula (I) o una mono o dilactona del mismo:



(I)

en la que cada "X" se selecciona independientemente del grupo de hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo e hidrógeno, siempre que al menos un X no sea hidrógeno, y cada "R" se selecciona independientemente del grupo de iones de formación de sales, hidrógeno e hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, con hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende platino y rodio sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en un soporte de zircona que se compone de zircona y no más del 5% en peso de otros materiales, un soporte de zircona estabilizada (dopada) que se compone de zircona y entre el 1% en peso y el 40% en peso de dopantes, y mezclas de las mismas, en el que la razón molar de platino con respecto a rodio está en el intervalo de desde 3:1 hasta 1:2, el platino está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,4% en peso hasta el 1,4% en peso, el rodio está presente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,1% en peso hasta el 0,8% en peso, y en el que el diámetro de poro promedio del soporte está en el intervalo de 5 nm a 70 nm, para convertir el sustrato en ácido adípico y/o un derivado del mismo.

5. Catalizador heterogéneo según la reivindicación 1, en el que el área superficial del soporte está en el intervalo de entre 15 m²/g y 125 m²/g.
6. Catalizador según la reivindicación 1, en el que al menos una parte del platino está presente como Pt(0) y al menos una parte del rodio está presente como Rh(0).
7. Catalizador según la reivindicación 1, en el que los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde 2 nm hasta 30 nm.
8. Catalizador según la reivindicación 1, en el que los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde 2 nm hasta 20 nm.
9. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el área superficial del soporte está en el intervalo de entre 15 m²/g y 60 m²/g.
10. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que al menos una parte del platino está presente como Pt(0) y al menos una parte del rodio está presente como Rh(0).
11. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde 2 nm hasta 30 nm.
12. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los tamaños de partícula de los metales están en el intervalo de desde 2 nm hasta 20 nm.
13. Catalizador según la reivindicación 1, en el que los tamaños de partícula de los metales están en el

intervalo de desde 2 nm hasta 12 nm.

14. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende además un metal seleccionado del grupo de paladio, molibdeno y wolframio.

5

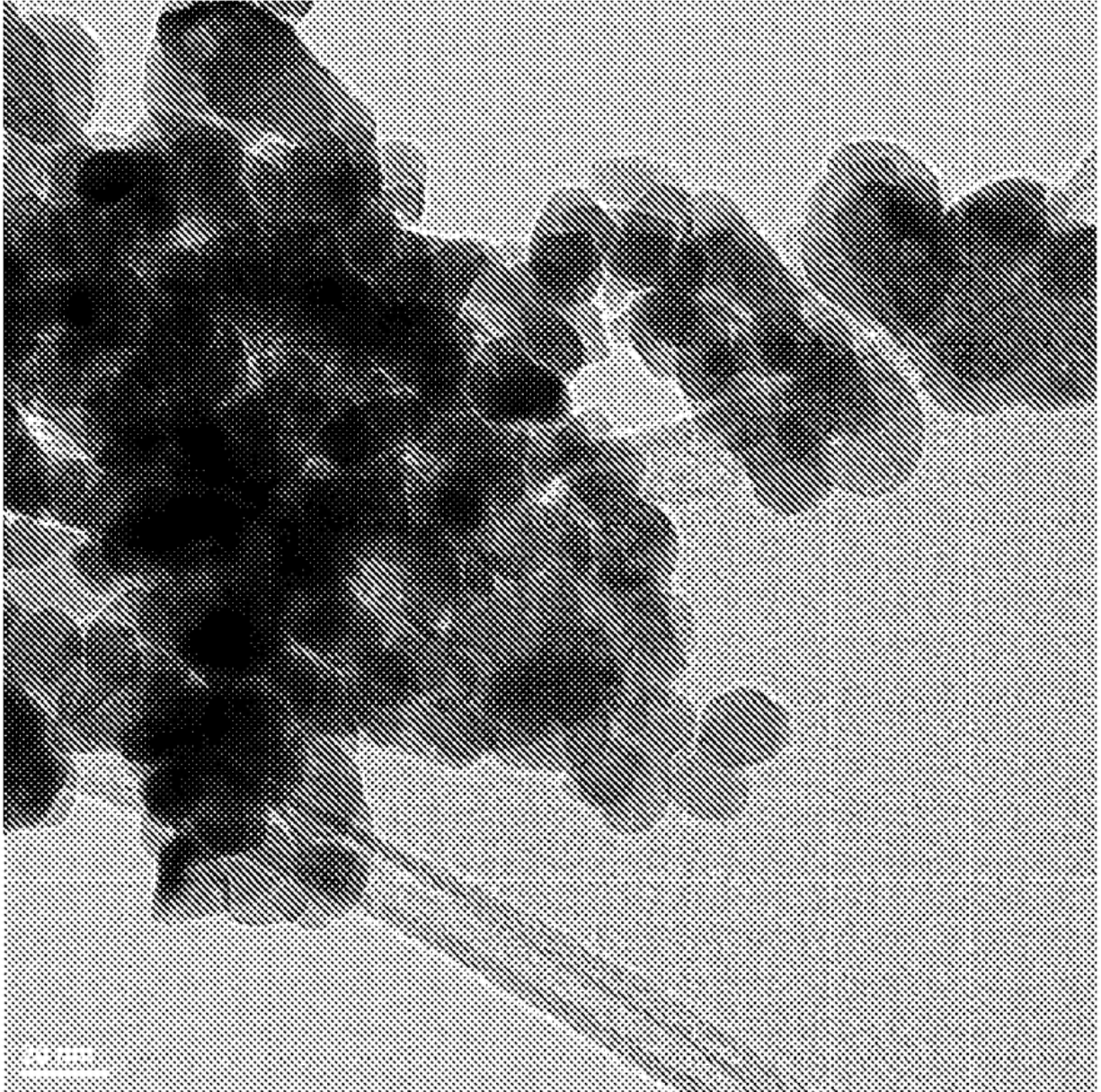


Figura 1

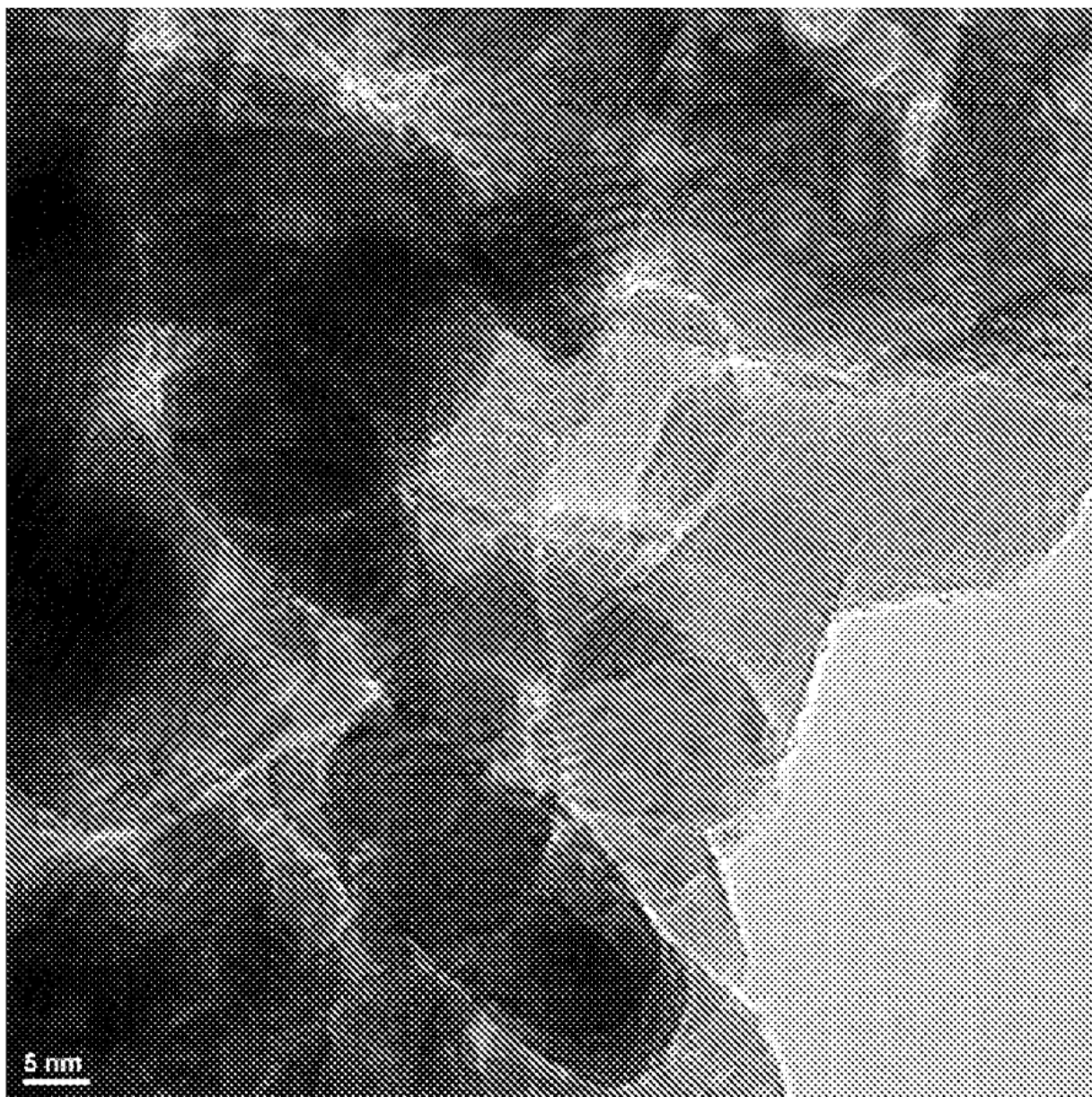


Figura 2