

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 375**

51 Int. Cl.:

B01J 21/18	(2006.01) B01J 35/10	(2006.01)
B01J 23/42	(2006.01) B01J 37/00	(2006.01)
B01J 23/52	(2006.01) B01J 37/02	(2006.01)
B01J 23/46	(2006.01) C04B 35/532	(2006.01)
B01J 23/652	(2006.01) C07C 29/149	(2006.01)
B01J 23/656	(2006.01) C07C 51/255	(2006.01)
B01J 23/755	(2006.01) C07C 55/12	(2006.01)
B01J 23/89	(2006.01) C07C 209/16	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01) C07C 209/18	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01) B01J 23/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2015** **PCT/US2015/028358**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015** **WO15168327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015** **E 15723597 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.06.2021** **EP 3140034**

54 Título: **Método para preparar productos porosos conformados basados en negro de carbono**

30 Prioridad:

29.04.2014 US 201461985988 P
29.04.2014 US 201461986009 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2021

73 Titular/es:

ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY (100.0%)
77 West Wacker Drive
Chicago, IL 60601, US

72 Inventor/es:

DIAS, ERIC L.;
HAGEMEYER, ALFRED;
JIANG, HONG X.;
LONGMIRE, JAMES;
SHOEMAKER, JAMES A.W.;
SOKOLOVSKII, VALERY;
ZHU, GUANG;
MURPHY, VINCENT J. y
DIAMOND, GARY M.

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 877 375 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

Método para preparar productos porosos conformados basados en negro de carbono

Campo de la invención

La presente invención se refiere de forma general a un método para composiciones catalíticas que comprenden un producto de carbono poroso conformado

Antecedentes de la invención

El carbono es un material que puede ser desplegado como un soporte o adsorbente de catalizador. Los soportes basados en carbono más comúnmente usado para catálisis química son carbonos activados que exhiben áreas superficiales específicas elevadas (por ejemplo, por encima de 500 m²/g). La preparación de carbono activado requiere activar un material carbonáceo como carbón, madera, corteza de coco o negro de carbono de fuentes petrolíferas, mediante activación química como mediante contacto con un ácido a temperaturas elevadas o mediante activación por vapor de agua. Ambos métodos de activación producen concentraciones elevadas de microporos y consecuentemente, áreas superficiales más elevadas. Dependiendo de la fuente del material carbonáceo, los carbonos activados resultantes pueden tener un contenido residual elevado de ceniza y azufre inorgánico y, posiblemente, grupos funcionales que contienen oxígeno o nitrógeno en la superficie. Los carbonos activados se cree que poseen una estructura de soporte óptima para aplicaciones catalíticas, ya que hacen posible una buena dispersión de los componentes catalíticamente activos y una eficaz adsorción y reacción de los reactivos químicos en la superficie del catalizador. Los documentos de patentes US 3,978,000, US 4,591,578, US 4,399,052; JP H11100524 A y CN 103107 319 A describen diversas composiciones que contienen negro de carbono y métodos para preparar estas composiciones.

En los últimos años, ha habido un interés creciente en usar materiales biorrenovables como materia prima para sustituir o complementar el crudo de petróleo. Véase, por ejemplo, la publicación Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1998. Uno de los retos principales para convertir recursos biorrenovables como hidratos de carbono (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa) en productos químicos actuales para mercancías y especialidades, es la supresión selectiva de átomos de oxígeno del hidrato de carbono. Se conocen propuestas para convertir enlaces sencillos carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 8.669.397, que describe un procedimiento para la conversión de glucosa en ácido adípico a través de ácido glucárico intermedio. Un aspecto complejo asociado a las conversiones catalíticas de moléculas derivadas de fuentes renovables altamente funcionalizadas e intermedios es alcanzar los niveles elevados de actividad catalítica, selectividad y estabilidad necesarios para aplicaciones comerciales. Con respecto a la actividad catalítica y selectividad, las moléculas e intermedios derivados de fuentes renovables y altamente funcionalizados derivados de hidratos de carbono (por ejemplo, glucosa y ácido glucárico) son no volátiles y, por lo tanto, deben ser tratados en forma de soluciones en fase líquida. Si se comparan con los procedimientos catalíticos en fase gaseosa, los procedimientos catalíticos en fase líquida se conoce que adolecen de productividades más bajas porque las velocidades de difusión de líquido a sólido y de gas a líquido a sólido son más bajas que las velocidades de difusión de gas a sólido.

Otro aspecto complejo asociado a la conversión catalítica de moléculas e intermedios derivados de fuentes renovables altamente funcionalizados es el uso de condiciones de reacción que son químicamente agresivas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 8.669.397 describe las etapas de conversión catalítica realizadas a temperaturas elevadas en presencia de disolventes polares como agua y ácido acético. Normalmente son necesarios disolventes polares para la disolución de moléculas altamente funcionalizadas no volátiles como glucosa y ácido glucárico y son necesarias temperaturas elevadas para las etapas de conversión catalítica productivas y asequibles para aplicaciones químicas de mercancías. Por lo tanto, un reto significativo asociado a la conversión catalítica de moléculas e intermedios derivados por fuentes biorrenovables altamente funcionalizados es la estabilidad del catalizador. La espacialidad de catalizadores a largo plazo es una necesidad para la producción química de materias, lo que quiere decir que el catalizador debe ser

estable, productivo y selectivo bajo las condiciones de reacción durante períodos prolongados.

Los retos asociados al desarrollo de catalizadores conformados industriales, especialmente en la conversión de moléculas e intermedios derivados de fuentes biorrenovables, son a) una productividad y selectividad elevadas consistentes en un catalizador económicamente viable a escala industrial, b) estabilidad mecánica y química del soporte de catalizador conformado y c) retención de los componentes catalíticamente activos por el soporte y evitar la lixiviación de los componentes catalíticamente activos en un medio de reacción de disolvente polar. Continúa habiendo una necesidad de soportes de catalizadores y composiciones catalíticas adaptables a escala industrial, altamente activos, selectivos y estables, que puedan satisfacer estos retos.

Compendio de la invención

- 5 Brevemente, la presente invención se dirige a un método para preparar composiciones catalíticas que comprenden un producto de carbono poroso conformado. El método comprende mezclar agua, negro de carbono y un aglutinante orgánico soluble en agua en ausencia de un disolvente iónico, para formar una mezcla de negro de carbono, de forma que el aglutinante comprende: (i) un sacárido seleccionado entre el grupo que consiste en un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido y cualquier combinación de los mismos y (ii) un hidrato de carbono polímero, de forma que el contenido de agua de la mezcla de negro de carbono es de 5% p a 70% p, el contenido de negro de carbono de la mezcla de negro de carbono es de al menos 35% p sobre una base de peso en seco y el contenido de aglutinante de la mezcla de negro de carbono es de al menos 10% p sobre una base de peso en seco y de forma que el aglutinante se estima que es soluble en agua si la solubilidad a 50°C es de al menos aproximadamente 1% p;
- 10 formar la mezcla de negro de carbono para producir un material compuesto de negro de carbono conformado;
- 15 calentar el material compuesto de negro de carbono conformado a una temperatura de 300° C a 800° C para carbonizar el aglutinante a un estado insoluble en agua y para producir un producto de carbono poroso conformado; y
- 20 depositar un componente catalíticamente activo o un precursor del mismo que comprende un metal noble sobre el producto de carbono poroso conformado, para producir la composición catalítica.
- 25 Por ejemplo, la composición catalítica puede comprender un producto de carbono poroso conformado como un soporte de catalizador y un componente catalíticamente activo o precursor del mismo en la superficie del soporte. La composición catalítica puede comprender un soporte de carbono poroso conformado y un componente catalíticamente activo o precursor del mismo, que comprende platino y oro, en la superficie del soporte. La composición catalítica puede comprender un soporte de carbono poroso conformado y un componente catalíticamente activo, o un precursor del mismo, que comprende platino y rodio en una superficie del soporte.
- 30

Breve descripción de los dibujos

- 35 La FIG. 1 proporciona una imagen de microscopía electrónica de exploración de la sección transversal de una muestra del material extruido de catalizador preparado con negro de carbono Monarch 700.
- La FIG. 2 proporciona una vista aumentada de secciones transversales del material extruido de catalizador de la FIG. 1
- La FIG. 3 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medios para un material de negro de carbono Monarch 700 en bruto.
- 40 La FIG. 4 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como función del diámetro de poros medio para un material extruido de catalizador de nueva aportación que incluye el material de negro de carbono Monarch 700.
- La FIG. 5 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros

medio para el material extruido de catalizador que incluye el material de negro de carbono Monarch 700 a continuación de 350 horas de uso.

5 La FIG. 6 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medio para un material extruido usando el negro de carbono Monarch 700 y un aglutinante de glucosa/hidroximetil-celulosa.

La FIG. 7 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medio para un material extruido usando negro de carbono Sid Richardson SC159 y un aglutinante de glucosa/hidroxietil-celulosa.

10 La FIG. 8 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medio para un material extruido usando negro de carbono Sid Richardson SC159 y un aglutinante de glucosa/hidroxietil-celulosa que ha sido expuesto a oxígeno a 300° C durante 3 horas.

La FIG. 9 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medio para un material extruido usando negro de carbono Asbury 5368 y un aglutinante de glucosa/hidroxietil-celulosa.

15 La FIG. 10 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medio para un material extruido de carbono activado de la entidad Süd Chemie G32H-N-75.

La FIG. 11 expone un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro de poros medio para un material extruido de carbono activado de la entidad Donau Supersorbon K4-35.

20 La FIG. 12 expone una distribución del tamaño de poros para un material extruido usando negro de carbono Sid Richardson SC159 y un aglutinante de glucosa/hidroxietil-celulosa medido mediante porosimetría de mercurio.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a un método para preparar una composición catalítica que comprende productos de carbono porosos conformados.

25 Los productos de carbono porosos conformados exhiben una elevada resistencia mecánica y son resistentes al desmenuzamiento y al desgaste durante su uso. Además, los productos de carbono poroso conformados poseen una excelente estabilidad química a disolventes reactivos como ácidos y otros disolventes polares, incluso a temperaturas elevadas. Los productos de carbono porosos conformados son altamente adecuados para reacciones catalíticas en fase líquida, porque proporcionan una transferencia de masa eficaz de
30 compuestos que tienen volúmenes moleculares relativamente grandes hacia y fuera de la superficie del soporte.

Los productos de carbono porosos conformados se pueden preparar a partir de materiales económicos y fácilmente disponibles que mejoran ventajosamente los aspectos económicos del procedimiento. Además, los métodos descritos son adecuados para la preparación de productos de carbono poroso conformados
35 robustos y mecánicamente resistentes a través del uso de aglutinantes orgánicos solubles en agua. Estos procedimientos evitan el uso de disolventes orgánicos que requieren un manejo y almacenamiento especiales.

Los productos de carbono porosos conformados exhiben un alto grado de retención del (o de los) componente(s) catalíticamente activo(s) de las composiciones catalíticas, que evita o reduce ventajosamente
40 la cantidad de material catalíticamente activo lixiviado en un medio de reacción de fase líquida. Además, las composiciones catalíticas poseen un elevado grado de estabilidad que es necesario para la producción química de mercancías.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los productos de carbono poroso conformados exhiben una

resistencia mecánica superior (por ejemplo, resistencia mecánica al desmenuzamiento de las piezas y/o resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas) y el uso de composiciones catalíticas que comprenden productos de carbono porosos conformados preparados mediante el método de la presente invención proporciona una productividad, selectividad y/o rendimiento inesperadamente más elevados en ciertas reacciones, si se compara con composiciones catalíticas similares con diferentes materiales de soporte de catalizadores.

Productos de carbono poroso conformados y métodos de preparación.

Los productos de carbono porosos conformados pueden ser preparados con negro de carbono. Los materiales de negro de carbono incluyen diversos subtipos que incluyen negro de acetileno, negro conductor, negro de canales, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico. Los procedimientos principales para fabricar negro de carbono son los procedimientos de horno y térmico. Generalmente, el negro de carbono es producido a través del depósito de partículas sólidas de carbono formadas en fase gaseosa mediante la combustión o craqueo térmico de productos del petróleo. Los materiales de negro de carbono se caracterizan por partículas con diámetros en el intervalo nanométrico, normalmente de 5 a 500 nm. Estos materiales tienen también áreas superficiales mucho más bajas, una concentración superior de mesoporos y un contenido de cenizas y azufre inferior en comparación con los carbonos activados. Los materiales de negro de carbono están distribuidos en el comercio para muchas aplicaciones como materiales de carga, pigmentos, materiales de refuerzo y modificadores de la viscosidad. Sin embargo, debido a sus áreas superficiales muy bajas, los materiales de negro de carbono son usados normalmente como soportes para la catálisis química o adsorbentes. Los materiales de negro de carbono de áreas superficial baja pueden ser considerados estructuras de soporte no óptimas para aplicaciones catalíticas, porque las áreas superficiales bajas se consideran perjudiciales para una dispersión eficaz de los componentes catalíticamente activos, lo que conducen a una escasa actividad catalítica.

Como se indicó, los carbonos activados se cree que poseen una estructura de soporte óptima para aplicaciones catalíticas ya que hacen posible una buena dispersión de los componentes catalíticamente activos y una adsorción eficaz y la reacción de los reactivos químicos en la superficie del catalizador. Por el contrario, el uso de negro de carbono como soporte de catalizador ha estado limitado. Con el fin de utilizar negros de carbono como soportes para catálisis química, diversos grupos han expuesto métodos para modificar los materiales de negro de carbono. Las modificaciones expuestas se centran en métodos para aumentar el área superficial de los materiales de negro de carbono. La patente de EE.UU. n° 6.337.302 describe un procedimiento para hacer convertir un negro de carbono "virtualmente inútil" en un carbono activado para aplicaciones de mercancías. La patente de EE. UU. N° 3.29.626 describe un procedimiento que convierte materiales de negro de carbono con áreas superficiales de 40-150 m²/g mediante activación en vapor de agua en carbonos activados con áreas superficiales por encima de aproximadamente 1200 m²/g.

A pesar de estas consideraciones, se ha descubierto sorprendentemente que ciertos materiales de negro de carbono que exhiben combinaciones particulares de características como área superficial, volumen de poros y diámetro de poros son altamente eficaces para ser usados en soportes de catalizadores de carbono poroso para reacciones catalíticas que incluyen medios de reacción en fase líquida y mixta. Los productos de carbono porosos conformados pueden ser conformados como formas mecánicamente resistentes, químicamente estables y robustas que reducen la resistencia a flujo de líquidos y gases, resisten condiciones de procedimiento deseadas y proporcionan un funcionamiento catalítico estable a largo plazo. Estos productos de carbono poroso conformados proporcionan una elevada productividad y una elevada selectividad durante un funcionamiento de flujo continuo a largo plazo bajo condiciones de reacción exigentes que incluyen reacciones en fase líquida en las que la composición catalítica es expuesta a disolventes reactivos como ácidos y agua a temperaturas elevadas.

El negro de carbono puede constituir una gran parte del producto de carbono poroso conformado de la presente invención. Como tal, el contenido de negro de carbono del producto de carbono poroso conformado es de al menos 35% p, como de 35% p a 80% p.

Normalmente, los materiales de negro de carbono usados para preparar un producto de carbono poroso conformado tienen un área superficial específica BET en el intervalo de 20% m²/g a 500 m²/g. Esta área superficial específica de los materiales de negro de carbono se describe a partir de datos de adsorción de nitrógeno usando los métodos de ensayo de Brunauer, Emmett and Teller (BET) Theory. See J. Am. Chem.

Soc. 1938, 60, 309-331 and ASTM Test Methods ASTM 3663, D6556, o D4567 which are Standard Test Methods for Total and External Surface Area Measurements by Nitrogen Adsorption.

Los materiales de negro de carbono tienen generalmente un diámetro de poros medio mayor que 5 nm, como de 5 nm a 100 nm. Estos diámetros hacen posible un transporte eficaz de las moléculas de reactantes que poseen volúmenes moleculares elevados (como moléculas derivadas de fuentes biorrenovables con estructuras de 6 átomos de carbono) hacia adentro y hacia afuera de la estructura de poros de la superficie catalíticamente activa, haciendo posible así una actividad mejorada.

Los materiales de negro de carbono usados para preparar los productos de carbono poroso conformados tienen también volúmenes de poros específicos de más de 0,1 cm³/g, como de 0,1 cm³/g a 1 cm³/g. Los materiales de negro de carbono con estos volúmenes de poros específicos proporcionan un volumen suficiente para proporcionar un humedecimiento uniforme y una buena dispersión de los componentes catalíticamente activos, al mismo tiempo que hacen posible un contacto suficiente entre las moléculas de reactantes y la superficie catalíticamente activa. Los diámetros de poros y los volúmenes de poros medios se determinan de acuerdo con los procedimientos descritos por E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380 (BJH method), and ASTM D4222-03(2008) Standard Test Method for Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements.

Algunos materiales de negro de carbono se conoce que son conductores de la electricidad. Consecuentemente, un producto de carbono poroso conformado puede comprender negro de carbono conductor y puede ser conductor de la electricidad. Un producto de carbono poroso conformado puede comprender alternativamente negro de carbono no conductor y el producto de carbono poroso conformado puede no exhibir una conductividad que sea adecuada para un electrodo conductor. El producto de carbono poroso conformado puede comprender negro de carbono conductor y menos de 50% de negro de carbono conductor basado en el peso total del negro de carbono en el producto de carbono poroso conformado y/o el peso total del negro de carbono usado para preparar el producto de carbono poroso conformado. El producto de carbono poroso conformado puede comprender negro de carbono que consiste o consiste esencialmente en negro de carbono no conductor. El negro de carbono puede comprender negro de carbono unido a sílice o unido a alúmina. El producto de carbono poroso conformado puede incluir además grafito y/o un óxido metálico (por ejemplo, alúmina, sílice, titanía y similares).

El producto de carbono poroso conformado que comprende negro de carbono puede ser preparado mediante diversos métodos, como compresión de polvos en seco, moldeo por goteo, molde por inyección, impresión 3D, extrusión y otros métodos de desmenuzamiento y granulación. Por ejemplo, la compresión de polvos en seco implica comprimir partículas de negro de carbono en una prensa como una prensa isostática en caliente o en frío o una prensa de calandrado. Otros métodos de desmenuzamiento y granulación incluyen hacer voltear partículas de negro de carbono y poner en contacto las partículas con un pulverizador que contiene un aglutinante.

En el método de la presente invención, el catalizador se prepara mezclando agua, negro de carbono y un aglutinante orgánico soluble en agua, en ausencia de un disolvente orgánico, para formar una mezcla de negro de carbono, de forma que el aglutinante comprende (i) un sacárido seleccionado entre el grupo que consiste en un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido y cualquier combinación de los mismos y (ii) un hidrato de carbono polímero, de forma que el contenido de agua de la mezcla de negro de carbono es de 5% p a 70% p, el contenido de negro de carbono de la mezcla de negro de carbono es de al menos 35% p sobre una base de peso en seco y el contenido de aglutinante de la mezcla de negro de carbono es de al menos 10% p sobre una base en seco y de forma que el aglutinante se considera que es soluble en agua si la solubilidad a 50°C es de al menos aproximadamente 1% p;

formar la mezcla de negro de carbono para producir un material compuesto de negro de carbono conformado;

calentar el material compuesto de negro de carbono conformado a una temperatura de 300° C a 800° C para carbonizar el aglutinante hasta un estado insoluble en agua y para producir un producto de carbono poroso conformado; y

depositar un componente catalíticamente activo o un precursor del mismo, que comprende un metal noble, sobre el producto de carbono poroso conformado para producir la composición catalítica.

Una solución aglutinante puede ser preparada mezclando agua y el aglutinante antes de la mezcla con el negro de carbono. Normalmente, la solución aglutinante y la mezcla de negro de carbono están relativamente concentradas en aglutinante. El contenido de agua de la mezcla de negro de carbono es de 5% p a 70% p. La viscosidad de la solución aglutinante puede variar, por ejemplo, según el contenido de aglutinante y puede ser fácilmente ajustada para adecuarse a un procedimiento de conformación particular variando las cantidades relativas de componentes sólidos y líquidos. Por ejemplo, la viscosidad de la solución acuosa se puede ajustar ajustando la cantidad de aglutinante y el tipo de aglutinante utilizado. También, el agua y el aglutinante se pueden mezclar y calentar para formar la solución de aglutinante. En algunos casos, un calentamiento puede aumentar la cantidad de aglutinante que puede ser incorporado en la solución de aglutinante y/o mezcla de negro de carbono (por ejemplo, aumentando la solubilidad del aglutinante). Por ejemplo, el agua en el aglutinante puede ser calentada a una temperatura de al menos 50°C, como de 50°C a 95° C.

Después de mezclar y calentar para formar la solución de aglutinante, la solución de aglutinante puede ser enfriada en la medida necesaria antes de mezclar con el negro de carbono o antes de formar el material compuesto de negro de carbono conformado.

Un método para preparar en producto de carbono poroso conformado comprende mezclar partículas de negro de carbono con una solución que comprende un aglutinante para producir una suspensión; conformar la solución (por ejemplo, mediante extrusión) para producir un material compuesto de negro de carbono conformado y calentar o pirolizar el material compuesto de negro de carbono conformado para carbonizar el aglutinante y producir el producto de carbono poroso conformado.

En los métodos para preparar el producto de carbono poroso conformado como se describe en la presente memoria descriptiva, una solución de aglutinante o aglutinante y agua se mezclan a fondo y se combinan con el negro de carbono para preparar una mezcla de negro de carbono (por ejemplo, una suspensión o pasta). La relación en peso de aglutinante a negro de carbono en la mezcla de negro de carbono es normalmente de al menos 1:4. La relación en peso de aglutinante a negro de carbono en la mezcla de negro de carbono puede ser de 1:4 a 1:1. El contenido de negro de carbono de la mezcla de negro de carbono es de al menos 35% p, como de 35% p a 80% p sobre una base de peso en seco. También, el contenido de aglutinante de la mezcla de negro de carbono es de al menos 10% p, como de 10% p a 50% p sobre una base de peso en seco.

Los métodos para preparar los productos de carbono poroso conformados pueden comprender adicionalmente comprimir o amasar la mezcla de negro de carbono. La compresión o amasado de la mezcla de negro de carbono compacta la mezcla y puede reducir el contenido de agua de la mezcla. La compresión o amasado del agua, negro de carbono y aglutinante (mezcla de negro de carbono) se puede realizar simultáneamente con la mezcla de agua, negro de carbono y aglutinante. Por ejemplo, un método para mezclar el agua, negro de carbono y aglutinante soluble en agua en ausencia de un disolvente orgánico y comprimir simultáneamente la mezcla de negro de carbono resultante puede ser realizado usando una moleta mezcladora.

Después de mezclar el negro de carbono y el aglutinante, se forma la mezcla de negro de carbono resultante en una estructura compuesta de negro de carbono conformado de la forma y dimensiones deseadas mediante una técnica de conformación como extrusión, granulación arrastre, formación de comprimidos, compresión isostática en frío o en caliente, calandrado, moldeo por inyección, impresión 3D, formación por goteo u otros métodos conocidos para producir estructuras conformadas. Los métodos de conformación como la compresión isostática en frío o en caliente y la impresión 3D pueden requerir o no un aglutinante.

En general, el producto de carbono poroso conformado puede ser conformado y dimensionado para ser usado en formatos de reactores industriales conocidos como reactores de suspensión discontinua, de depósito agitado basado en una suspensión continua, lechos fijos, lechos con ebullición y otros formatos de reactores industriales conocidos. El producto de carbono poroso conformado se puede conformar en diversas formas que incluyen esferas, gránulos, cilindros, píldoras, formas multilobulares, anillos, estrellas, cilindros

rasgados, estructuras trihole, estructuras alfa, ruedecillas, etc. También, el producto de carbono poroso conformado se puede conformar en formas amorfas, no geométricas y aleatorias así como formas asimétricas como anillos hiflow y cono y anillos alfa. El diámetro medio del producto de carbono poroso conformado es normalmente de al menos 50 μm (0,05 mm) o mayor, para acomodarse a los requisitos del procedimiento.

Para una conformación por extrusión, normalmente se aplica una presión de al menos 1 kPa (1 bar) o entre 100 kPa (1 bar) y 10.000 kPa (100 bares) a la mezcla de negro de carbono.

En los métodos de formación por goteo, la mezcla de negro de carbono que comprende partículas de negro de carbono y al aglutinante se suministra en forma de gotitas a un baño de moldeo para formar el material compuesto de negro de carbono conformado que seguidamente es separado del baño de moldeo. Las gotitas de mezcla de negro de carbono de un diámetro adaptado pueden ser suministradas a través de una boquilla dimensionada y dejarse caer en un baño para producir un material compuesto de negro de carbono de forma esférica solidificado de diversos diámetros. En este método, el aglutinante puede comprender un alginato (o un alginato en combinación con otro aglutinante de hidrato de carbono, como se describe en la presente memoria descriptiva) que puede ser suministrado a un baño que contiene un reactivo para provocar la solidificación como una sal iónica (por ejemplo, sal de calcio, como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.472.648. Las gotitas seguidamente se deja que permanezcan sustancialmente libres en la solución iónica hasta que se alcance el grado necesario de solidificación y consolidación. Alternativamente, el baño de moldeo por goteo utilizado puede ser, por ejemplo, un baño de aceite o un baño que provoque una liofilización. Cuando se usa un baño de aceite, la temperatura del aceite es suficientemente elevada para que el aglutinante cuando se usa un baño de aceite, la temperatura del aceite es suficientemente elevada para que el aglutinante fragüe térmicamente (es decir, provoque que el aglutinante se convierta en un gel tridimensional). Cuando se usa un baño de liofilización, los gránulos resultantes normalmente se secan mediante tratamiento a vacío. Los materiales compuestos de negro de carbono conformados resultantes de estos métodos de moldeo por goteo son posteriormente pirolizados.

Como se describe adicionalmente en detalle con posterioridad, pueden ser añadidos otros componentes a la mezcla de negro de carbono para ayudar al procedimiento de conformación (por ejemplo, lubricantes, compatibilizadores, etc.) o para proporcionar otras ventajas. La mezcla de negro de carbono puede comprender adicionalmente un adyuvante de conformación. Por ejemplo, el adyuvante de conformación puede comprender un lubricante. Los adyuvantes de conformación adecuados incluyen, por ejemplo, lignina o derivados de lignina.

Además, se pueden mezclar porógenos con el negro de carbono o el aglutinante para modificar y alcanzar las características de poros deseadas en el producto de carbono poroso conformado. Otros métodos para modificar la porosidad del producto de carbono poroso conformado incluyen mezclar dos o más materiales de partida de negro de carbono diferentes (por ejemplo, negros de carbono que tengan una forma y/o tamaño diferentes que se agrupan de forma irregular, dando lugar a distribuciones de tamaños de poros multimodales, o negros de carbono de diferentes fuentes/suministradores o mezclas de polvos de negro de carbono y carbono). Otros métodos para modificar la porosidad del producto de carbono poroso conformado incluyen un tratamiento térmico múltiple y/o composición múltiple (por ejemplo, pirolisis de un material compuesto de negro de carbono conformado de polvo de carbono y aglutinante, seguido de mezcla de negro de carbono y aglutinante de nueva aportación y nuevamente pirolisis del material compuesto resultante).

En diversos métodos para preparar el producto de carbono poroso conformado, después de tratar la mezcla de negro de carbono (por ejemplo, una suspensión o una pasta) en un material compuesto de negro de carbono conformado, el material compuesto puede ser secado hasta deshidratar el material compuesto. El secado se puede conseguir calentando el material compuesto a presión y temperaturas atmosféricas normalmente desde temperatura ambiente (por ejemplo, 20° C) hasta 150° C. Se pueden utilizar otros métodos de secado que incluyen secado a vacío, liofilización desecación. Cuando se usan ciertos métodos de preparación para conformar (por ejemplo, formación de comprimidos, compresión) no es necesaria una etapa de secado.

En el método de la invención, el material compuesto de negro de carbono conformado (por ejemplo, resultante de extrusión, granulación, formación de píldoras, formación de comprimidos, compresión isostática en frío o en caliente, calandrado, moldeo por inyección, impresión 3D, moldeo por goteo y otros métodos de

conformación) es tratado con calor en una atmósfera inerte (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno inerte), oxidante o reductora para carbonizar al menos una parte del aglutinante hasta un estado insoluble en agua y producir un producto de carbono poroso conformado. El tratamiento con calor se realiza normalmente a una temperatura de 300° C a 800° C. En algunos casos, y dependiendo del aglutinante empleado, se ha determinado que unas temperaturas de carbonización inferiores pueden conducir a una lenta lixiviación de los restos del aglutinante a partir del carbono poroso conformado, que reduce la resistencia mecánica durante períodos de usos prolongados en reacciones catalíticas. Generalmente para asegurar una estabilidad a más largo plazo, el tratamiento con calor se realiza a temperaturas de carbonización superiores en los intervalos anteriormente especificados. En algunos casos, el producto de carbono poroso conformado resultante puede ser lavado después del tratamiento con calor para suprimir impurezas.

De acuerdo con diversos métodos de preparación, los productos de carbono porosos conformados comprenden un aglutinante o un producto de carbonización del mismo, además del negro de carbono. Diversas referencias, que incluyen la patente de EE.UU. n° 3.978.000, describen el uso de polímeros orgánicos solubles en acetona y resinas termoestables como aglutinantes para soportes de carbono conformados. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos inflamables y de resinas termoestables costosas no es deseable ni económico para la fabricación de grandes cantidades de producto de carbono poroso conformado.

Los productos de carbono poroso conformados mecánicamente resistentes de la invención pueden ser preparado mediante el uso de un aglutinante eficaz. El uso de un aglutinante eficaz proporciona un producto de carbono poroso conformado robusto capaz de resistir las condiciones predominantes en los entornos de flujo de fase líquida continuo como en conversiones de moléculas derivadas de fuentes biorrenovables o intermedios en los que la fase líquida puede contener agua o medios acuosos. En estos casos, el producto de carbono poroso conformado es mecánica y químicamente estable para hacer posible un funcionamiento a largo sin una pérdida significativa en el rendimiento del catalizador. Además, el uso de un aglutinante eficaz proporciona un producto de carbono poroso conformado robusto capaz de resistir las temperaturas elevadas.

Los solicitantes han encontrado que los compuestos orgánicos solubles en agua fácilmente disponibles son aglutinantes adecuados para la preparación de productos de carbono porosos conformados mecánicamente resistentes. Como se usa en la presente memoria descriptiva, un aglutinante se estima que es soluble en agua si su solubilidad a 50° C es de al menos 1% p. Las soluciones acuosas de aglutinantes orgánicos son muy manejables para los métodos de fabricación comerciales. Los disolventes orgánicos que se disuelven en soluciones acuosas hacen posible una buena mezcla y dispersión cuando se ponen en contacto con los materiales de negro de carbono. Estos aglutinantes evitan también problemas de seguridad y tratamiento con el uso a gran escala de disolventes orgánicos que pueden ser inflamables y requieren un almacenamiento y manejo especiales. También estos aglutinantes son relativamente económicos si se comparan con los aglutinantes basados en polímeros que son costosos. Como tales, las mezclas de negro de carbono no contienen disolventes inmiscibles con agua.

El aglutinante de hidrato de carbono puede ser usado en la forma de un jarabe como melazas o jarabes de maíz o almidones solubles o goma soluble o sus versiones derivadas.

El aglutinante orgánico soluble en agua usado en el método de la presente invención comprende (i) un sacárido seleccionado entre el grupo que consiste en un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido o cualquier combinación de los mismos y (ii) un hidrato de carbono polímero. La relación en peso de (i) el sacárido respecto a (ii) el hidrato de carbono polímero puede ser de 5:1 a 50:1.

El aglutinante orgánico soluble en agua puede comprender un monosacárido. Por ejemplo, el monosacáridos se puede seleccionar entre el grupo que consiste en glucosa, fructosa, sus hidratos, sus jarabes (por ejemplo, jarabes de maíz, melazas y similares) y sus combinaciones. El aglutinante orgánico soluble en agua puede comprender un disacárido. Los disacáridos incluyen, por ejemplo, maltosa, sacarosa, sus jarabes y sus combinaciones.

Como se indicó, el aglutinante comprende un hidrato de carbono polímero. El hidrato de carbono polímero puede comprender un compuesto celulósico. Los compuestos celulósicos incluyen, por ejemplo, metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa,

etilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa y sus mezclas.

Además, el hidrato de carbono polímero se puede seleccionar entre el grupo que consiste en ácido algínico, pectina, ácidos aldónicos, ácidos aldáricos, ácidos urónicos, alcoholes de azúcares y sus sales, oligómeros y polímeros. El hidrato de carbono polímero puede comprender también un almidón o una goma soluble.

- 5 El aglutinante orgánico soluble en agua puede comprender un compuesto celulósico. El aglutinante puede comprender un polisacárido ácido como ácido algínico, pectina o una sal de los mismos o el aglutinante puede comprender una celulosa soluble como alquilcelulosa (por ejemplo, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa).

- 10 Como se describió anteriormente, los aglutinantes orgánicos solubles en agua que pueden ser usados en combinación con los aglutinantes sacáridos incluyen celulosas y almidones solubles en agua (por ejemplo, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa o carboximetilcelulosa), alcoholes solubles en agua (por ejemplo, sorbitol, xilitol, poli(alcoholes vinílicos)), acetales solubles en agua (por ejemplo, polivinilbutiral), ácidos solubles en agua (por ejemplo, ácido esteárico, ácido cítrico, ácido algínico, ácidos aldónicos, ácidos aldáricos, ácidos urónicos, ácidos xilónicos o xiláricos (o sus oligómeros o polímeros o sales o ésteres), polivinil-ácidos acrílicos (o sus sales o ésteres). La combinación de aglutinantes orgánicos solubles en agua puede comprender un compuesto celulósico y un monosacárido. El compuesto celulósico de los aglutinantes orgánicos solubles en agua puede comprender un compuesto celulósico y un monosacárido. El compuesto celulósico puede comprender hidroxietilcelulosa, o metilcelulosa y el monosacárido comprende glucosa, fructosa o un hidrato de las mismas (por ejemplo, glucosa). En particular, una combinación comprende glucosa e hidroxietilcelulosa, que proporciona productos de carbono porosos conformados con una resistencia mecánica aumentada, particularmente cuando son tratado a temperaturas de carbonización elevadas. La combinación de aglutinantes orgánicos solubles en agua puede comprender un monosacárido y un alcohol soluble en agua, como sorbitol, manitol, xilitol o un poli(alcohol vinílico). La combinación de aglutinantes orgánicos solubles en agua puede comprender un monosacárido y un ácido soluble en agua como ácido esteárico, pectina o ácido algínico.

- 30 Se pueden usar otros compuestos solubles en agua en combinación con un hidrato de carbono o un aglutinante polímero. La combinación de un hidrato de carbono u otro aglutinante con compuestos orgánicos solubles en agua distintos de los seleccionados puede proporcionar ventajas en la preparación y en las propiedades del producto de carbono poroso conformado resultante. Por ejemplo, los compuestos orgánicos solubles en agua como ácido esteárico o estearatos como estearato de Zr o NH₄ pueden proporcionar lubricación durante el procedimiento de conformación. Pueden ser añadidos agentes humectantes (por ejemplo, la serie GLYDOL disponible en el comercio en la entidad Zschimmer and Schwarz).

- 35 Pueden ser añadidos porógenos en combinación con el aglutinante (o aglutinantes). Los porógenos son añadidos normalmente para ocupar un volumen específico en la formulación de forma que después del tratamiento de conformación y térmico el porógeno será pirolizado, dejando poros de un cierto volumen y diámetro en el producto conformado. La presencia de estos poros puede ser ventajosa para el rendimiento. Por ejemplo, Cuando se usa un soporte de catalizador, la presencia de estos poros puede conducir a una difusión más eficaz (de reactantes y productos) hacia y desde las superficies catalíticamente activas. El acceso y regreso más eficaz de los reactantes y productos puede conducir a mejoras en la productividad y selectividad del catalizador. Los porógenos son normalmente oligómeros (por ejemplo, dímeros, trímeros u oligómeros de un orden superior) o de naturaleza polímera. Los compuestos orgánicos solubles en agua como los polímeros lineales y ramificados solubles en agua y los polímeros reticulados son adecuados para ser usados como porógenos. Pueden ser usados poliacrilatos (como poliacrilatos débilmente reticulados conocidos como superabsorbentes), poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), poliésteres, poliéteres o copolímeros (como copolímeros de bloques) de los mismos como porógenos. En algunos casos, el copolímero soluble en agua puede ser un copolímero de bloques que comprende un bloque de polímero soluble en agua y un segundo bloque de polímero que puede ser hidrófobo y susceptible de carbonización (por ejemplo, poliestireno). En otra realización, Se usan dispersiones de polímeros en agua como aglutinantes, es decir, polímeros no solubles en agua dispersados en agua (con la ayuda de tensioactivos) como poli(alcohol vinílico) comercial, poli(acrilonitrilo), poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), o dispersiones de polímeros fenólicos. También, copolímeros que consisten en una ramificación soluble en agua (por ejemplo, poli(ácido acrílico)) y una ramificación hidrófoba (por ejemplo, poli(anhídrido maleico) o poliestireno) que hacen posible la solubilidad en agua del copolímero y hacen posible la carbonización de la ramificación

hidrófoba sin despolimerización tras una pirolisis. Los hidratos de carbono o sus derivados (disacáridos, oligosacáridos, polisacáridos como sacarosa, maltosa, trihalosa, almidón celubiosa o celulosa), polímeros solubles en agua y dispersiones de polímeros en agua pueden ser usados conjuntamente en cualquier combinación, como un porógeno para alcanzar un producto de negro de carbono poroso conformado que tenga el tamaño de poros y las características volumétricas deseados descritos en la presente memoria descriptiva.

Pueden ser añadidos también porógenos (por ejemplo, un superabsorbente pregelatinizado) o sólidos incompresibles insolubles en agua (por ejemplo, microgránulos de poliestireno, ligninas o polímeros fenólicos) o porógenos expansibles como microesferas EXPANSEL disponibles en la entidad Akzo Nobel Pulp and Performance (Sundsvall, Suecia). El peso molecular del oligómero o polímero se puede escoger también para diseñar un tamaño de poros y características volumétricas deseados del producto de carbono conformado de la invención. Por ejemplo, el producto de carbono conformado deseado puede tener una distribución de tamaños monomodal, bimodal o multimodal como consecuencia de la adición de un porógeno. Para fines de ilustración, una distribución del tamaño de poros bimodal o multimodal puede consistir en un porcentaje de poros elevado entre 10 y 100 nm y, adicionalmente, la presencia de poros >100 nm. Esta estructura puede proporcionar ventajas de rendimiento. Por ejemplo, la presencia de esta distribución del tamaño de poros puede conducir a una difusión más eficaz de reactantes y productos) a través del poro más ancho (poros de transporte) y a formar superficies catalíticamente activas que se sitúen en los poros dimensionados entre 10 y 100 nm. Los accesos y regresos más eficaces para los reactantes y productos pueden conducir a mejoras en la actividad catalítica, selectividad y/o rendimiento.

A continuación del tratamiento con calor del material compuesto de negro de carbono conformado, el producto de carbono poroso conformado resultante comprende negro de carbono y aglutinante carbonizado. Más generalmente, el producto de carbono poroso conformado puede comprender un aglomerado de carbono. Aunque no se desea una vinculación teórica particular, se cree que el aglomerado de carbono comprende agregados o partículas de carbono que están físicamente unidos o entrelazados al menos en parte con el aglutinante carbonizado. Además, y sin una vinculación a una teoría particular, el aglomerado resultante puede incluir la unión química del aglutinante carbonizado con los agregados o partículas de carbón.

El aglutinante carbonizado comprende un producto de carbonización de aglutinante orgánico soluble en agua, como se describe en la presente memoria descriptiva. La carbonización del aglutinante durante la preparación del producto de carbono poroso conformado puede reducir el peso del material compuesto de negro de carbono conformado a partir del cual se ha formado. Consecuentemente, en diversas realizaciones, el contenido de aglutinante carbonizado del producto de carbono poroso conformado es de 10% p a 50% p. El área superficial específica (área superficial BET) significa que el diámetro y el volumen de poros específico de los productos de carbono poroso conformados son generalmente comparables a los exhibidos por el material de negro de carbono usado para preparar los productos. Sin embargo, el procedimiento de preparación puede conducir a una reducción o un aumento en estas características de los productos en comparación con el material de negro de carbono (por ejemplo, una disminución o aumento de 10-50%). En diversas realizaciones, el producto de carbono poroso conformado tiene un área superficial específica de 20 m²/g a 500 m²/g. El área superficial específica del producto de carbono poroso conformado se determina a partir de los datos de adsorción de nitrógeno usando el sistema de Brunauer, Emmett y Teller. Véanse los métodos descritos en la publicación Brunauer, Emmett and Teller. See the methods described in J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309-331 y los métodos de ensayo ASTM D3663, D6556 o D4567, que son métodos de ensayo estándar para mediciones de áreas superficiales mediante adsorción de nitrógeno.

Los productos de carbono porosos conformados tienen normalmente un diámetro de poros medio de más de 5 nm, como de 10 nm a 100 nm. También, los productos de carbono poroso conformados tienen volúmenes de poros específicos de los poros que tienen un diámetro de 1,7 nm a 100 nm, al ser medidos mediante el método BJH, que es generalmente mayor que 0,1 cm³, como de 0,1 cm³/g como de 0,1 cm³/g a 1,5 cm³. Los diámetros de poros medio y los volúmenes de poro específicos se determinan según los procedimientos descritos por E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380 (método BJH), y el método de ensayo estándar ASTM D4222-03(2008) para la determinación de la adsorción y desorción de nitrógeno y las isotermias de desorción de catalizadores y soportes de catalizadores mediante mediciones volumétricas estáticas.

Se ha observado que la magnitud del área superficial específica es generalmente proporcional a la concentración de microporos en la estructura del producto de carbono poroso conformado. En particular, los productos de carbono poroso conformados poseen generalmente una concentración baja de poros que tienen un diámetro medio de menos de 1,7 nm. Generalmente, los poros que tienen un diámetro medio de menos de 1,7 nm constituyen no más de un 10% del volumen de poros del producto de carbono poroso conformado. Análogamente, en diversas realizaciones, la distribución del tamaño de poros de los productos de carbono porosos conformados es tal que no se observan picos por debajo de 5 nm. Por ejemplo, los productos de carbono poroso conformados pueden tener una distribución del tamaño de poros tal que el pico de la distribución es a un diámetro de más de 5 nm. También, el producto de carbono poroso conformado puede tener una distribución del tamaño de poros tal que el pico de la distribución esté a un diámetro de menos de 100 nm.

Además, el producto de carbono poroso conformado exhibe ventajosamente una concentración elevada de mesoporos entre 10 nm y 100 nm. Consecuentemente, al menos un 50% del volumen de poros del producto de carbono poroso conformado, al ser medido mediante el método BJH sobre la base de los poros que tiene un diámetro de 1,7 nm a 100 nm, puede ser atribuible a los poros que tienen un diámetro de poros medio de 10 nm a 100 nm. También, al menos un 35% puede ser atribuible a poros que tienen un diámetro de poros medio de 10 nm a 50 nm. Normalmente, el producto de carbono poroso conformado exhibe una concentración relativamente baja de poros de menos de 10 nm. Por ejemplo, no más de un 10% del volumen de poros del producto del carbono poroso conformado, medido mediante el método BJH sobre la base de los poros que tienen un diámetro de 1,7 nm a 100 nm, puede ser atribuible a poros que tienen un diámetro de poros medio de menos de 10 nm. Como un ejemplo, de 0,1% a 10% del volumen de poros del producto de carbono poroso conformado, medido mediante el método BJH sobre la base de poros que tienen un diámetro de 1,7 nm a 100 nm, puede ser atribuible a los poros que tienen un diámetro de poros medio de menos de 10 nm.

Los productos de carbono poroso conformados descritos en la presente memoria descriptiva son mecánicamente resistentes y estables. La resistencia al desmenuzamiento representa la resistencia de un sólido a la compresión y es una propiedad importante en el uso industrial del producto de carbono poroso conformado, como se describe en la presente memoria descriptiva. Los instrumentos para medir la resistencia al desmenuzamiento de las piezas de partículas sólidas individuales incluyen generalmente un dinamómetro que mide la fuerza progresivamente aplicada al sólido durante el avance de un pistón. La fuerza aplicada aumenta hasta que el sólido se rompe y se desmorona en forma de piezas pequeñas y, ocasionalmente de polvo. El valor correspondiente de la fuerza de desmoronamiento se define como resistencia al desmenuzamiento de la pieza y normalmente es promediada sobre múltiples muestras. Los protocolos estándar para medir la resistencia al desmenuzamiento son conocidos en la técnica. Por ejemplo, la resistencia mecánica del producto de carbono poroso conformado puede ser medida mediante los protocolos de ensayo de resistencia al desmenuzamiento de las piezas descritos en la norma ASTM D4179 o ASTM D6175. Algunos de estos métodos de ensayo se describe que están limitados a partículas de un intervalo dimensional definido, geometría o método de fabricación. Sin embargo, la resistencia al desmenuzamiento de partículas irregularmente conformadas y partículas de dimensión y fabricación variables pueden ser medidas, no obstante, mediante estos métodos de ensayo y similares.

El producto de carbono poroso conformado puede tener una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas de más de 4 N/mm. La resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas del producto de carbono poroso conformado puede ser de 4,4 N/mm a 88 N/mm. En las mediciones de la resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas, la fuerza medida es relativa a la dimensión del sólido perpendicular a la carga aplicada, que normalmente puede variar en el intervalo de 0,5 mm a 20 mm. Para productos de carbonos porosos irregularmente conformados, la resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas se mide aplicando la carga de forma perpendicular a la dimensión más larga del sólido.

La resistencia mecánica al desmenuzamiento de las piezas puede ser expresada también sobre una base que es carente de unidades con respecto a la dimensión del producto de carbono poroso conformado (por ejemplo, para sólidos conformados de forma generalmente esférica o sólidos que tienen dimensiones transversales aproximadamente iguales). El producto de carbono poroso conformado preparado de acuerdo con la presente invención tiene normalmente una resistencia al desmenuzamiento de las piezas de más de 22, como desde 22 N hasta 88 N.

Además de la resistencia al desmenuzamiento, los productos de carbono porosos conformados exhiben también características de resistencia al desgaste y a la abrasión deseables. Hay varios métodos de ensayo adecuados para determinar la resistencia al desgaste y a la abrasión de los productos de carbono porosos conformados y los catalizadores producidos de acuerdo con la presente descripción. Estos métodos son una medición de la propensión del material a producir materiales finos en el transcurso del transporte, manejo y utilización en funcionamiento.

Un método de este tipo es índice de desgaste determinado según la norma ASTM de 4058-96 (método de ensayo estándar para el desgaste y la abrasión de catalizadores y soportes de catalizadores) que es una medición de la resistencia de un material (por ejemplo, material extruido o partícula de catalizador) al desgaste por uso debido a un choque repetido de la partícula contra superficies duras con un tambor de ensayo rotatorio especificado. Ese método de ensayo es generalmente aplicable a comprimidos, materiales extruidos, esferas, gránulos, aglomerados, así como partículas de forma irregular que tienen normalmente al menos una dimensión mayor que 1,6 mm y más pequeña de 19 mm, aunque las mediciones del desgaste se pueden realizar también sobre partículas de tamaños mayores. Los dispositivos de medición de la abrasión de cilindros rotatorios de velocidad variable y constante diseñados según la norma ASTM D4058-96 están fácilmente disponibles. Normalmente, el material que va a ser ensayado se coloca en un tambor de cilindro de ensayo rotatorio y se hace girar desde 55 hasta 65 rpm durante 35 minutos. Posteriormente, el material se retira del cilindro de ensayo y se tamiza en un tamiz de malla 20. El porcentaje (en peso) de la muestra de material original que permanece en el tamiz de malla 20 se denomina el "porcentaje retenido". Los productos de carbono porosos conformados (por ejemplo, materiales extruidos) y los catalizadores preparados a partir de los mismos exhiben normalmente un índice de desgaste de tambor rotatorio, medido según la norma ASTM D4058-96 o método de ensayo similar, tal que el porcentaje retenido es mayor que 85% en peso. Un resultado de porcentaje retenido de más de 97% es indicativo de materiales con una estabilidad mecánica excepcional y una estructura robusta especialmente deseables para aplicaciones industriales.

La pérdida por abrasión (ABL) es una medición alternativa de la resistencia de los productos de carbono poroso conformados (por ejemplo, materiales extruidos) y los catalizadores preparados a partir de los mismos. Como ocurría con el índice de desgaste, los resultados de este método de ensayo pueden ser usado como una medición de la producción de materiales finos durante el manejo, transporte y uso del material. La pérdida por abrasión es una medición de la resistencia del material al desgaste por uso debido a la agitación horizontal intensa de las partículas con los confines de un tamiz de malla 30. Normalmente, el material que va a ser ensayado es desprovisto en primer lugar de polvos finos en un tamiz de malla 20 moviendo suavemente el tamiz de un lado a otro al menos 20 veces. Normalmente, el material que va a ser ensayado es desprovisto en primer lugar de polvos finos en un tamiz de malla 20 moviendo suavemente el tamiz de un lado a otro al menos 20 veces. La muestra desprovista de polvos finos se pesa y seguidamente se transfiere al interior de un tamiz limpio de malla 30 por encima de la bandeja del tamiz limpio para la recogida de materiales finos. El apilamiento completo de tamices es ensamblado seguidamente a un agitador de tamices (por ejemplo, un agitador de tamices (RO-Tap RX-29 de la entidad W.S. Tyler Industrial Group, Mentor, OH), cubierto de forma segura y se agita durante 30 minutos. Los materiales finos recogidos que se generan se pesan y se dividen por el peso de la muestra desprovista de polvos finos para proporcionar una pérdida por abrasión de la muestra en porcentaje en peso. Los productos de carbono poroso conformados (por ejemplo, materiales extruidos) y los catalizadores preparados a partir de los mismos exhiben normalmente una pérdida por abrasión del tamiz de agitación horizontal de menos de 5%. Un resultado de la pérdida por abrasión de menos de 2% es particularmente deseado para aplicaciones industriales.

Los productos de carbono poroso conformados y los métodos para preparar los productos de carbono poroso conformados incluyen diversas combinaciones de características descritas en la presente memoria descriptiva. Por ejemplo, el producto de carbono poroso conformado puede comprender (a) negro de carbono y (b) un aglutinante carbonizado que comprende un producto de carbonización de aglutinante orgánico soluble en agua, de forma que el producto de carbono poroso conformado tiene un área superficial específica BET de 20 m²/g a 500 m²/g, un diámetro de poros medio mayor que 10 nm, un volumen de poros específico mayor que 0,1 cm³/g, una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas mayor que 4,4 N/mm y un contenido de negro de carbono de al menos 35% p. El producto de carbono poroso conformado puede comprender un aglomerado de carbono, de forma que el producto de carbono poroso conformado tiene un diámetro medio de al menos 50 µm, un área superficial específica BET de 20 m²/g a 500 m²/g, un diámetro de poros medio mayor que 10 nm, un volumen de poros específico mayor que 0,1 cm³/g y una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas mayor que 4,4 N/mm.

El producto de carbono poroso conformado puede tener también un bajo contenido de azufre. Por ejemplo, el contenido de azufre del producto de carbono poroso conformado puede ser de no más 1% p.

Las cualidades y características que incluyen el tipo de negro de carbono, el aglutinante, el área superficial específica, el volumen de poros específico, el diámetro de poros medio, la resistencia al desmenuzamiento, la resistencia al desgaste y a la abrasión y el contenido de negro de carbono pueden ser independientemente ajustadas o modificadas dentro de los intervalos descritos en la presente memoria descriptiva. También, los productos de carbono poroso conformados pueden ser definidos adicionalmente según las características descritas en la presente memoria descriptiva.

Por ejemplo, el producto de carbono poroso conformado puede comprender (a) negro de carbono y (b) un aglutinante carbonizado que comprende un producto de carbonización de un aglutinante orgánico soluble en agua y de forma que el producto de carbono poroso conformado tenga un área superficial específica BET de 20 m²/g a 500 m²/g, un diámetro de poros medio mayor que 5 nm, un volumen de poros específico mayor que 0,1 cm³/g, una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas mayor que 4,4 N/mm, un contenido de negro de carbono de al menos 35% p y un contenido de aglutinante carbonizado de 20% p a 50 % p.

Alternativamente, un producto de carbono poroso conformado puede comprender a) negro de carbono y (b) un aglutinante carbonizado que comprende un producto de carbonización de un aglutinante orgánico soluble en agua, de forma que el producto de carbono poroso conformado tiene un área superficial específica BET de 20 m²/g a 500 m²/g, un diámetro de poros medio mayor que 10 nm, un volumen de poros específico mayor que 0,1 cm³/g, y una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas mayor que 4,4 N/mm, y un contenido de negro de carbono de al menos 35% p y de forma que el producto de carbono poroso conformado tiene un volumen de poros medidos sobre la base de los poros que tienen un diámetro de 1,7 nm a 100 nm y al menos un 35% de volumen de poros atribuible a poros que tienen un diámetro medio de poros de 10 nm a 50 nm.

Todavía, otro producto de carbono poroso conformado puede comprender un aglomerado de carbono de forma que el producto de carbono poroso conformado tiene un diámetro medio de al menos 50 µm, un área superficial específica BET de 20 m²/g a 500 m²/g, un diámetro de poros medio mayor que 10 nm, un volumen de poros específico mayor que 0,1 cm³/g, y una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas mayor que 4,4 N/mm, y de forma que el producto de carbono poroso conformado tiene un volumen de poros medido sobre la base de poros que tienen un diámetro de 1,7 nm a 100 nm y al menos un 35% del volumen de poros es atribuible a poros que tienen un diámetro de poros medio de 10 nm a 50 nm.

La mezcla de negro de carbono puede ser opcionalmente calentada durante la etapa de conformación (por ejemplo, extrusión, aglomeración, formación de píldoras, formación de comprimidos, compresión isostática en frío o en caliente, calandrado, moldeo por inyección, impresión 3D, formación por goteo u otros métodos) para facilitar la conformación de la mezcla de negro de carbono en la forma deseada.

Los productos de negro de carbono poroso conformados pueden ser también aplicados como revestimiento por lavado o revestimiento por goteo sobre otros materiales para preparar materiales compuestos estructurados. Los productos de negro de carbono poroso conformados (de tamaño al menos micrónico) pueden tener dominios sobre materiales compuestos heterogéneos o segregados (por ejemplo, materiales compuestos de carbono-ZrO₂ o dominios de carbono hospedados por espumas cerámicas de poros grandes (tamaño mm) así como dispuestos en capas o en materiales estructurados (por ejemplo, revestimientos por lavado de negro de carbono sobre soportes inertes como esteatita, plástico o bolas de vidrio).

El producto de negro de carbono poroso conformado de la invención puede ser tratado adicionalmente de forma térmica o química para alterar las características físicas y químicas del producto de negro de carbono poroso conformado. Por ejemplo, un tratamiento químico como una oxidación puede producir una superficie más hidrófila que puede proporcionar ventajas para preparar un catalizador (humectación y dispersión mejoradas). Los métodos de oxidación son conocidos en la técnica, véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 7.922.805 y 6.471.763. En otras realizaciones, el producto de negro de carbono poroso conformado tiene una superficie tratada usando métodos conocidos para unir un grupo funcional a un sustrato basado en carbono. Véanse, por ejemplo, los documentos WO2002/018929, WO97/47691, WO99/23174, WO99/31175, WO99/51690, WO2000/022051, y WO99/63007. El grupo funcional puede ser un grupo ionizable, de forma

que cuando el producto de negro de carbono poroso conformado es sometido a condiciones de ionización, comprende un resto aniónico o catiónico. Esta realización es útil cuando el producto de negro de carbono poroso conformado es usado como un medio de separación en columnas de cromatografía y otros dispositivos de separación.

5 Composiciones catalíticas y métodos de preparación.

La presente invención se dirige a un método para preparar una composición catalítica que comprende el producto de carbono poroso conformado como un soporte de catalizador. Los productos de carbono poroso conformados proporcionan una dispersión y anclaje eficaces de los componentes catalíticamente activos o sus precursores a la superficie del producto de carbono. Las composiciones catalíticas de la presente invención son adecuadas para ser usadas en reacciones en fase de funcionamiento en flujo continuo a largo plazo bajo condiciones de reacción exigentes, como reacciones en fase líquida en las que el producto de carbono poroso conformado es expuesto a disolventes reactivos como ácidos y agua a temperaturas elevadas. Las composiciones catalíticas que comprenden los productos de carbono poroso conformados de la presente invención demuestran una estabilidad de funcionamiento necesaria para aplicaciones de mercancías.

En general, las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención comprenden el producto de carbono poroso conformado, como un soporte de catalizador y un componente catalíticamente activo o precursor del mismo en la superficie del soporte (superficie externa y/o interna). En diversas composiciones catalíticas de la presente invención, el componente catalíticamente activo o precursor del mismo comprende un metal noble en la superficie del producto de carbono poroso conformado. Normalmente, el (o los) metal(es) en la superficie del soporte de catalizador puede constituir de 0,1% a 50% del peso total del catalizador.

En general, pueden estar presentes metales nobles en diversas formas (por ejemplo, elemental, de óxido metálico, hidróxidos metálicos, iones metálicos, metalatos, polianiones, oligómeros o coloidal, etc.). Sin embargo, normalmente, los metales nobles son reducidos a la forma elemental durante la preparación de la composición catalítica o in situ en el reactor bajo las condiciones de reacción.

El (o los) metal(es) noble(s) puede(n) ser depositado(s) sobre la superficie del producto de carbono poroso conformado según procedimientos conocidos en la técnica que incluyen, pero sin limitación humedecimiento incipiente, intercambio iónico, depósito-precipitación, revestimiento e impregnación a vacío. Cuando se depositan dos o más metales nobles sobre el mismo soporte, pueden ser depositados de forma secuencial o simultánea. Son posibles también múltiples etapas de impregnación (por ejemplo, impregnación doble del mismo metal noble bajo condiciones diferentes, para aumentar el contenido global de metal o ajustar la distribución del metal a través de la corteza). El (o los) metal(es) noble(s) depositado(s) sobre el producto de carbono poroso conformado para el catalizador de oxidación puede formar una corteza que cubre al menos parcialmente la superficie del producto de carbono. Dicho de otro modo, el metal noble depositado sobre el producto de carbono poroso conformado reviste las superficies externas del producto de carbono. El metal noble puede penetrar por los poros superficiales del producto de carbono conformado para formar una capa de corteza ("cáscara de huevo") con un grosor de 10 μm a 400 μm . La corteza puede ser producida bajo la superficie para producir una banda bajo la superficie de 10 μm a 400 μm que contiene los metales nobles catalíticamente activos ("yema de huevo"). También, son posibles cortezas estructuradas con características de distribuciones de metales nobles diferentes a través de la corteza para los diversos metales.

A continuación del depósito del metal noble, la composición catalítica preparada mediante el método de la presente invención es opcionalmente secada, por ejemplo, a una temperatura de al menos 50° C durante un período de tiempo de al menos 1 hora. Alternativamente, el secado se puede realizar de una manera continua o por fases, en el que se utilizan zonas de temperaturas independientemente controladas (por ejemplo, 60° C, 80° C y 120° C). Normalmente, el secado es iniciado por debajo del punto de ebullición del disolvente, por ejemplo, 60°C y seguidamente es aumentada. El catalizador es secado bajo condiciones de presión subatmosférica o atmosférica. El catalizador puede ser reducido después del secado (por ejemplo, haciendo fluir 5% de H₂ en N₂ a 350° C durante 3 horas. Todavía adicionalmente, el catalizador puede ser calcinado, por ejemplo, a una temperatura de al menos 200° C durante un período de tiempo (por ejemplo, al menos 3 horas).

La composición catalítica preparada mediante el método de la presente invención se prepara depositando el componente catalíticamente activo o precursor del mismo con posterioridad a la formación del producto de carbono poroso conformado (es decir, mediante un depósito directo sobre una superficie del producto de carbono poroso conformado). La composición catalítica de la presente invención puede ser preparada poniendo en contacto el producto de carbono poroso conformado con un complejo de metal noble solubilizado o una combinación de complejos de metales nobles solubilizados. La mezcla heterogénea del sólido y los líquidos puede ser seguidamente agitada, mezclada y/o sacudida para aumentar la uniformidad de dispersión del catalizador que, a su vez, hace posible un depósito más uniforme de metal(es) sobre la superficie del soporte tras la separación de los líquidos. A continuación del depósito (el o los) complejo(s) de metales nobles sobre los productos de carbono poroso conformados es (o son) calentado(s) y reducido(s) bajo un agente reductor como un gas que contiene hidrógeno (por ejemplo, gas formado por 5% de H₂ y 95% de N₂). La temperatura a la que se realiza el calentamiento varía generalmente en el intervalo de 150°C a 600°C. El calentamiento se realiza normalmente durante un período de tiempo que varía en el intervalo de 1 hora a 5 horas. La reducción se puede llevar a cabo también en fase líquida. Por ejemplo, las composiciones catalíticas pueden ser tratadas en un lecho fijo con el líquido que contiene el agente reductor bombeado a través de un catalizador estático.

Las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención, que comprenden el producto de carbono poroso conformado como un soporte de catalizador, pueden ser desplegadas en diversos formatos del reactor, particularmente los de un medio en fase líquida adecuado como reactores de depósito agitado basados en una suspensión discontinua o una suspensión continua, reactores de depósito en cascada o agitado, reactor de suspensión por burbujeo, lechos fijos, lechos con ebullición y otros formatos de reactores industriales conocidos.

Procedimientos catalíticos

Las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención son útiles para diversas conversiones catalíticas que incluyen oxidaciones, reducciones, deshidrataciones, hidrogenaciones y otras transformaciones conocidas usando formulaciones de metales activos apropiados y que se pueden realizar en un medio gaseoso o líquido.

Los procedimientos comprenden poner en contacto un medio líquido que comprende el reactante con una composición catalítica preparada mediante el método de la presente invención. Normalmente, la composición catalítica tiene una resistencia mecánica superior (por ejemplo, una resistencia mecánica al desmenuzamiento de las piezas y/o una resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas) y es estable al flujo continuo del medio líquido y a las condiciones de la reacción durante al menos 500 horas, sin una pérdida sustancial de productividad, selectividad y/o rendimiento catalítico.

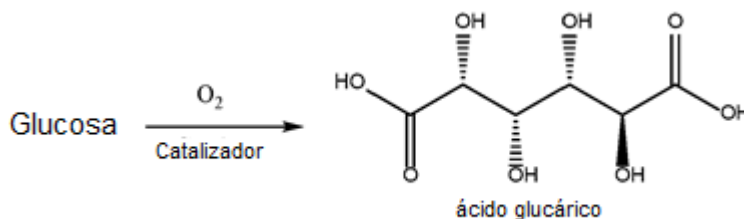
Además, se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención son catalizadores altamente productivos y selectivos para algunas transformaciones químicas como la conversión de moléculas altamente funcionalizadas y/o no volátiles que incluyen, pero sin limitación, moléculas derivadas de fuentes renovables e intermedios para aplicaciones de mercancías.

Oxidación catalítica

Una serie de transformaciones químicas para las que son adecuadas las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención son la oxidación selectiva de un grupo hidroxilo a un grupo carboxilo en un medio de reacción líquido o gaseoso. Por ejemplo, una serie de transformaciones químicas para las que son especialmente adecuadas las composiciones catalíticas de la presente invención son la oxidación selectiva de aldosa a un ácido aldárico. Consecuentemente, las composiciones catalíticas de la presente invención, como se describe en la presente memoria descriptiva pueden ser utilizadas como catalizadores de oxidación. Las aldosas incluyen, por ejemplo, pentosas y hexosas (es decir monosacáridos de C-5 y C-6). Las pentosas incluyen ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa y hexosas incluidas glucosa, alosas, altrosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa y talosa. Consecuentemente, en diversas realizaciones, la presente invención se dirige también a un procedimiento para la oxidación selectiva de una aldosa a un ácido aldárico que comprende hacer reaccionar la aldosa con oxígeno en presencia de una composición catalítica como se

describe en la presente memoria descriptiva, para formar el ácido aldárico. Normalmente, la composición catalítica comprende al menos platino como un componente catalíticamente activo.

Las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención se ha encontrado que son especialmente selectivas para la oxidación de glucosa a ácido glucárico. Consecuentemente, se describe un procedimiento para la oxidación selectiva de glucosa a ácido glucárico que comprende hacer reaccionar la aldosa con oxígeno en presencia de una composición catalítica como se describe en la presente memoria descriptiva, para formar ácido glucárico. La patente de EE.UU. nº 8.669.397 describe diversos procedimientos catalíticos para la oxidación de glucosa a ácido glucárico. En general, la glucosa puede ser convertida en ácido glucárico con un rendimiento elevado haciendo reaccionar glucosa con oxígeno (por ejemplo, aire, aire enriquecido en oxígeno, oxígeno solo u oxígeno con otros constituyentes sustancialmente inertes para la reacción en presencia de un catalizador de oxidación según la siguiente reacción:



La oxidación se puede realizar en ausencia de una base añadida (por ejemplo, KOH) o de modo que el pH inicial del medio de reacción y/o el pH del medio de reacción en cualquier momento de la reacción no es mayor que 7. El pH inicial de la mezcla de reacción es el pH de la mezcla de reacción antes de entrar en contacto con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación. De hecho, la selectividad catalítica puede ser mantenida para alcanzar un rendimiento de ácido glucárico por encima de 30%. La ausencia de una base añadida facilita ventajosamente la separación y el aislamiento del ácido glucárico, proporcionando así un procedimiento que es más factible para una aplicación industrial, y mejora las características económicas del procedimiento global eliminando un constituyente de la reacción. La "ausencia de base añadida", como se usa en la presente memoria descriptiva significa que la base, si está presente (por ejemplo, como un constituyente de la materia de alimentación), está presente a una concentración que sustancialmente no tiene efecto sobre la eficacia de la reacción; es decir, que la reacción de oxidación se realiza esencialmente libre de una base añadida. La reacción de oxidación se puede realizar también en presencia de un ácido carboxílico débil, como ácido acético, en el que es soluble la glucosa. La expresión "ácido carboxílico débil", como se usa en la presente memoria descriptiva, significa cualquier ácido carboxílico sin sustituir o sustituido que tiene un pKa de al menos 3,5, más particularmente, se selecciona entre ácidos sin sustituir como ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico, o sus mezclas.

La reacción de oxidación, se puede realizar bajo presiones parciales de oxígeno aumentadas y/o temperaturas de la mezcla de reacción de oxidación más elevadas, que tienden a aumentar el rendimiento de ácido glucárico cuando la reacción se realiza en ausencia de una base añadida o a un pH por debajo de 7. Normalmente, en la presión parcial de oxígeno es de al menos 104 kPa. La presión parcial de oxígeno puede ser de hasta 6895 kPa. Generalmente, la temperatura de la mezcla de reacción de oxidación es de al menos 40° C, como desde 40° C hasta 200° C. Sorprendentemente, las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención, permiten la oxidación de glucosa a temperatura elevadas (por ejemplo, desde 100° hasta 160° C) sin una degradación por calor del catalizador. En particular, los formatos de reactor como un reactor de lecho fijo que pueden proporcionar una producción de líquido relativamente elevada, en combinación con las composiciones catalíticas que comprenden el producto de carbono poroso conformado que comprende negro de carbono, se ha encontrado que permiten una oxidación a temperaturas por encima de 140° C (por ejemplo, de 140° C a 150° C).

La oxidación de glucosa a ácido glucárico se puede realizar también en ausencia de nitrógeno como un constituyente activo de la reacción. Algunos procedimientos emplean compuestos de nitrógeno, como ácido nítrico, como oxidante. El uso de nitrógeno en una forma en la que es un constituyente activo de la reacción, como nitrato o ácido nítrico, da lugar a una la necesidad de una técnica de eliminación de NO_x y una técnica de regeneración de ácido, las cuales suponen ambas un coste significativo para la producción de ácido

glucárico a partir de estos procedimientos conocidos, así como proporcionar un entorno corrosivo que puede afectar perjudicialmente a la instalación utilizada para llevar a cabo el procedimiento. Por el contrario, por ejemplo, en el caso de que se use aire o aire enriquecido con oxígeno en la reacción de oxidación de la presente invención como la fuente de oxígeno, el nitrógeno es esencialmente un constituyente inactivo o inerte. Por tanto, una reacción de oxidación que emplea aire o aire enriquecido con oxígeno es una reacción que se efectúa esencialmente exenta de nitrógeno en una forma en la que fuera un constituyente activo de la reacción.

Los solicitantes han descubierto que las composiciones catalíticas de oxidación preparadas mediante el método de la presente invención proporcionan una selectividad y un rendimiento inesperadamente superiores para producir ácido glucárico a partir de glucosa, en comparación con catalizadores similares que comprende materiales de soporte similares como carbono activado. En particular, los solicitantes han encontrado inesperadamente que se pueden conseguir una selectividad y un rendimiento mejorados para el ácido glucárico mediante el uso de un catalizador de oxidación que comprende platino y oro en una superficie del producto de carbono poroso conformado (es decir, en una superficie del soporte de catalizador).

El rendimiento de ácido glucárico aumentado es normalmente de al menos 30% (por ejemplo, de 35% a 65%). Además, la selectividad aumentada de ácido glucárico es normalmente de al menos 70%.

Los componentes catalíticamente activos o sus precursores, que comprenden platino y oro, pueden estar en la forma descrita en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 2011/0306790. Esta publicación describe diversos catalizadores de oxidación que comprenden un componente catalíticamente activo que comprende platino y oro, que son útiles para la oxidación selectiva de composiciones comprendidas por un grupo alcohol primario y al menos un grupo alcohol secundario (por ejemplo, glucosa).

Una composición catalítica de oxidación preparada mediante el método de la presente invención puede comprender partículas de oro en la forma de una aleación que contiene oro y partículas que consisten esencialmente en platino (0) como los componentes catalíticamente activos en una superficie del soporte de catalizador. Normalmente, el contenido total de metal noble de la composición catalítica es de 10% o menos.

Con el fin de oxidar glucosa a ácido glucárico, debe estar presente una cantidad suficiente del componente catalíticamente activo con relación a la cantidad de reactante (es decir, glucosa). Consecuentemente, para la oxidación de glucosa a ácido glucárico, como se describe en la presente memoria descriptiva, en la que el componente catalíticamente activo comprende platino, normalmente la relación en peso de glucosa a platino es de 10:1 a 1000:1.

En el método de la presente invención, el componente de oro del catalizador puede ser añadido normalmente al producto de carbono poroso conformado en forma de un constituyente solubilizado para hacer posible la formación de una suspensión uniforme. Seguidamente se añade una base a la suspensión con el fin de crear un complejo de oro insoluble, que puede ser depositado de forma más uniforme sobre el soporte. Por ejemplo, el constituyente de oro solubilizado es proporcionado a la suspensión en forma de una sal de oro, como HAuCl_4 . Tras la creación de una mezcla heterogénea bien dispersada, se añade una base a la suspensión para formar un complejo de oro insoluble que seguidamente se deposita sobre la superficie del producto de carbono poroso conformado. Aunque se puede utilizar cualquier base que pueda afectar a la formación de un complejo de oro insoluble, normalmente se emplean bases como KOH o NaOH . Puede ser deseable, aunque no es necesario, recoger el producto de carbono poroso conformado en el que se ha depositado el complejo de oro insoluble antes de añadir el constituyente que contiene platino, pudiéndose realizar fácilmente la recogida por cualquiera de una diversidad de medios conocidos en la técnica como, por ejemplo, centrifugación. Los sólidos recogidos pueden ser opcionalmente lavado y seguidamente pueden ser calentados hasta sequedad. Se puede emplear también un calentamiento con el fin de reducir el complejo de oro en el soporte hasta oro (0). El calentamiento se puede realizar a temperaturas que varían en el intervalo de 60°C (hasta sequedad) hasta 500°C (temperatura a la que el oro puede ser eficazmente reducido). La etapa de calentamiento se puede realizar en presencia de una atmósfera reductora u oxidante con el fin de favorecer la reducción del complejo para depositar el oro sobre el soporte en forma de oro (0). Los tiempos de calentamiento varían dependiendo, por ejemplo, del objetivo de la etapa de calentamiento y de la velocidad de descomposición de la base añadida para formar el complejo insoluble y los tiempos de calentamiento pueden variar en el intervalo desde unos pocos minutos hasta unos pocos días. Más normalmente, el tiempo

de calentamiento para los fines de secado varía en el intervalo de 2 a 24 horas y, para reducir el complejo de oro, es de aproximadamente 1 a 4 horas.

La concentración del producto de carbono poroso conformado en la suspensión puede variar en el intervalo de 1 a 100 g de sólido/litro de suspensión.

- 5 La mezcla de la suspensión que contiene los compuestos que contienen oro soluble se continúa durante un período de tiempo suficiente para formar una suspensión al menos razonablemente uniforme. Los tiempos apropiados pueden variar desde algunos minutos hasta algunas horas. Después de la adición de la base para convertir el compuesto que contiene oro en un complejo insoluble que contiene oro, la uniformidad de la suspensión debe ser mantenida durante un período de tiempo suficiente para hacer posible que se forme el complejo insoluble y se deposite sobre el producto de carbono poroso conformado. El tiempo puede variar en el intervalo desde algunos minutos hasta varias horas.

- 15 Puede ser añadido platino al producto de carbono poroso conformado o su suspensión, después del depósito de oro sobre el producto de carbono poroso conformado o después del tratamiento con calor para reducir el complejo de oro en el soporte a oro (0). Alternativamente, el platino puede ser añadido al producto de carbono poroso conformado o su suspensión antes de la adición del compuesto de oro solubilizado, con la condición de que el platino presente en el soporte esté en una forma que no se vuelva a disolver tras la adición de la base usada para favorecer el depósito de oro sobre el soporte. El platino es añadido normalmente en forma de una solución de un precursor soluble o en forma de un coloide. El platino puede ser añadido en forma de un compuesto seleccionado entre el grupo de nitrato de platino (II), nitrato de platino (IV), oxinitrato de platino, acetilacetato de platino (II) (acac), nitrato de tetraaminoplatino (II), hidrogenofosfato de tetraaminoplatino (II), hidrogenocarbonato de tetraaminoplatino (II), hidróxido de tetraaminoplatino (II), H_2PtCl_6 , PtCl_4 , Na_2PtCl_4 , K_2PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, mixed $\text{Pt}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $(\text{NMe}_4)_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, y $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ en que EA = etanolamina. Los compuestos más preferidos incluyen nitrato de platino (II), nitrato de platino (IV), acetilacetato de platino (II) (acac), hidróxido de tetraamino-platino (II), K_2PtCl_4 y $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$.

- 30 Con posterioridad a la adición del compuesto de platino, la suspensión del soporte y el compuesto que contiene platino se seca. El secado se puede realizar a temperatura ambiente o a una temperatura hasta 120°C . La etapa de secado se puede realizar durante un período de tiempo que varía en el intervalo desde unos pocos minutos hasta unas pocas horas. Normalmente, el tiempo de secado está en el intervalo de 6 horas a 24 horas. El secado se puede hacer también con un aumento continuo o por fases de la temperatura desde 60°C hasta 120°C en un calcinador de banda o un secador de cinta (que es preferido para aplicaciones comerciales).

- 35 Después de secar el soporte que tiene el compuesto de platino depositado sobre el mismo, se somete al menos a un tratamiento térmico con el fin de reducir el platino depositado en forma de platino (II) o platino (IV) a platino (0). El (o los) tratamiento(s) térmico(s) se puede(n) realizar en aire o en cualquier atmósfera reductora u oxidante. El (o los) tratamiento(s) térmico(s) se puede(n) realizar bajo una atmósfera de gas de formación. Alternativamente, se puede emplear un agente reductor líquido para reducir el platino; por ejemplo, hidrazina o formaldehído o ácido fórmico o sus sales (por ejemplo, formiato de sodio) o NaH_2PO_2 , para efectuar la reducción necesaria del platino. La atmósfera bajo la cual se realiza el tratamiento térmico depende del compuesto de platino empleado, con el fin de que el platino en el soporte se convierta en platino (0).

Las temperaturas a las que se realiza(n) el (o los) tratamiento(s) térmico(s) varían generalmente en el intervalo de 150°C a 600°C . El tratamiento térmico se realiza normalmente durante un período de tiempo que varía en el intervalo de 1 hora a 8 horas.

- 45 El (o los) metal(es) depositado(s) sobre el producto de carbono poroso conformado para el catalizador de oxidación puede formar una corteza que cubre al menos parcialmente la superficie del producto de carbono. Dicho de otro modo, el metal depositado sobre el producto de carbono poroso conformado reviste las superficies externas del producto de carbono. El metal puede penetrar por los poros superficiales del producto de carbono poroso conformado para formar una capa de corteza ("cascara de huevo") con un grosor de $10\text{ }\mu\text{m}$ a $400\text{ }\mu\text{m}$. La corteza puede ser producida bajo la superficie para producir una banda bajo la

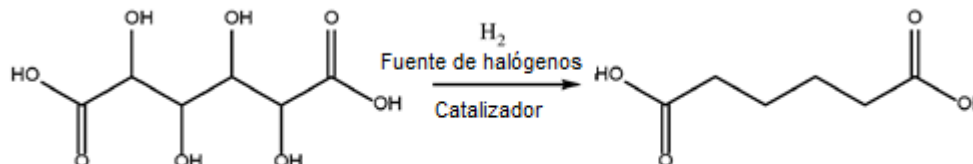
superficie de 10 µm a 400 µm que contiene los metales catalíticamente activos (“yema de huevo”).

Hidroxidesoxigenación catalítica

Una serie de transformaciones químicas que son adecuadas para las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención son la hidroxidesoxigenación de los grupos carbono-hidroxilo en grupos carbono-hidrógeno en un medio de reacción líquido o gaseoso. Por ejemplo, una serie de transformaciones químicas que son especialmente adecuadas para las composiciones catalíticas de la presente invención son la hidroxidesoxigenación selectiva favorecida por haluros de un ácido aldárico o una sal, éster o lactona del mismo a ácido dicarboxílico. Consecuentemente, las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención, como se describe en la presente memoria descriptiva, pueden ser utilizadas como catalizadores de hidroxidesoxigenación. De esta forma, se describe también en la presente memoria descriptiva un procedimiento para la hidroxidesoxigenación selectiva favorecida por haluros de un ácido aldárico, que comprende hacer reaccionar el ácido aldárico, o una sal, éster o lactona del mismo, con hidrógeno, en presencia de un compuesto que contiene halógenos y una composición catalítica preparada mediante un método de la presente invención, para formar un ácido dicarboxílico.

Las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención se ha encontrado que son especialmente selectivas para hidroxidesoxigenación favorecida por haluros de ácido glucárico o una sal, éster o lactona del mismo, a ácido adípico. La patente de EE.UU. nº 8.669.397, anteriormente citada, describe los procedimientos quimio-catalíticos para la hidroxidesoxigenación de ácido glucárico a ácido adípico.

El ácido adípico o sus sales y ésteres se pueden preparar haciendo reaccionar, en presencia de un catalizador de hidroxidesoxigenación y una fuente de halógeno, ácido glucárico o una sal, éster o lactona del mismo e hidrógeno, según la siguiente reacción:



En la reacción anterior, el ácido glucárico o una sal, éster o lactona del mismo es convertido en un producto de ácido adípico mediante una hidroxidesoxigenación catalítica en la que los grupos carbono-hidroxilo son convertidos en grupos carbono-hidrógeno. La hidroxidesoxigenación catalítica puede ser selectiva para los hidroxilos, de forma que la reacción se completa sin una conversión sustancial de uno o más de los otros grupos funcionales que no son hidroxilo del sustrato.

La fuente de halógenos puede estar en una forma seleccionada a partir del grupo que consiste en formas iónicas, moleculares y sus mezclas. Las fuentes de halógeno incluyen ácidos halohídricos (por ejemplo, HCl, HBr, HI y sus mezclas; preferentemente HBr y/o HI), sales de haluros, haluros de alquilo, (sustituídos o sin sustituir) o halógenos moleculares (diatómicos), por ejemplo, boro, bromo, yodo o sus mezclas; preferentemente bromo y/o yodo. La fuente de halógenos puede estar en forma diatómica, de ácido halohídrico o de sal de haluro y, más preferentemente una forma diatómica o de ácido halohídrico. La fuente de halógenos puede ser un ácido halohídrico, en particular, bromuro de hidrógeno.

Generalmente, la relación en moles de halógeno a ácido glucárico o una sal, éster o lactona del mismo es igual o menor 1. La relación en moles de halógeno a ácido glucárico o una sal, éster o lactona del mismo puede ser normalmente de 1:1 a 0,1:1.

Generalmente, la reacción permite la recuperación de la fuente de halógenos y se pueden usar cantidades catalíticas (de forma que la relación en moles de halógeno a ácido glucárico o una sal, éster o lactona del mismo sea menor que 1) de halógeno, recuperado y reciclado para un uso continuado como una fuente de

halógeno.

Generalmente, la temperatura de la mezcla de reacción de hidrodesoxigenación es de al menos 20° C, como de 20° C a 250° C. Normalmente, la presión parcial de hidrógeno es de al menos 172 kPa, como de 172 kPa a 17237 kPa.

- 5 La reacción de hidrodesoxigenación se puede realizar en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados para la reacción selectiva de hidrodesoxigenación incluyen agua y ácidos carboxílicos, amidas, ésteres, lactonas, sulfóxidos, sulfonas y sus mezclas.

- 10 Los solicitantes han descubierto que las composiciones catalíticas de hidrodesoxigenación preparadas mediante el método de la presente invención proporcionan una selectividad y un rendimiento aumentados para producir ácido adípico. En particular, los solicitantes han encontrado inesperadamente que la selectividad y rendimiento aumentados para ácidos adípico se pueden conseguir mediante el uso de una composición catalítica preparada mediante el método.

- 15 El componente catalíticamente activo o precursor del mismo puede incluir metales nobles seleccionados entre el grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, platino y sus combinaciones. El catalizador de hidrodesoxigenación puede comprender dos o más metales nobles. El primer metal se puede seleccionar entre el grupo de platino, rodio y paladio y el segundo metal se puede seleccionar entre el grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, platino y oro. Por ejemplo, el primer metal puede ser platino y el segundo metal puede ser rodio. Las relaciones en moles de platino a rodio de la composición catalítica preparada de acuerdo con la presente invención pueden estar en el intervalo de 3:1 a 1:2.

- 20 El (o los) metal (es) noble(s) depositado(s) sobre el producto de carbono poroso conformado para en catalizador de hidrodesoxigenación puede formar una corteza que cubre al menos parcialmente la superficie del producto de carbono. Dicho de otro modo, el metal depositado sobre el producto de carbono poroso conformado reviste las superficies externas del producto de carbono. El metal puede penetrar por los poros superficiales del producto de carbono poroso conformado para formar una capa de corteza ("cascara de huevo") con un grosor de 10 µm a 400 µm. La corteza puede ser producida bajo la superficie para producir una banda bajo la superficie de 10 µm a 400 µm que contiene los metales catalíticamente activos ("Yema de huevo").

Hidrogenación de 1,2,6-hexanotriol

- 30 Otra transformación química para la que son ventajosas las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención es para la hidrodesoxigenación selectiva de 1,2,6-hexanotriol a 1,6-hexanodiol (HDO) y 1,2,5,6-hexanotetraol a 1,6-HDO. El componente catalíticamente activo de la composición catalítica puede comprender platino. El componente catalíticamente activo de la composición catalítica puede contener platino y al menos un metal (M2) seleccionado entre el grupo de molibdeno, lantano, samario, itrio, wolframio y rutenio. El componente catalíticamente activo de la composición catalítica puede comprender platino y wolframio.

Normalmente, el peso total del (o de los) metal(es) es de 0,1% a 10% del peso total del catalizador. El peso total del metal del catalizador puede ser de menos de 4%. La relación en moles de platino a (M2) puede variar, por ejemplo, de 20:1 a 1:10.

- 40 Normalmente, la conversión de 1,2,6-hexanotriol en HDO se realiza a una temperatura en el intervalo de 60° C a 200° C y una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de 1480 kPa a 13891 kPa.

Aminación catalítica de 1,6-hexanodiol

Además, las composiciones catalíticas preparadas mediante el método de la presente invención son útiles también para la aminación selectiva de 1,6-hexanodiol (HDO) a 1,6-hexanometilenodiamina (HMDA). El componente catalíticamente activo de la composición catalítica puede comprender rutenio.

- 45 El componente catalíticamente activo de la composición catalítica puede comprender rutenio y,

opcionalmente, un segundo metal como rutenio o níquel. Pueden estar presentes también uno o más de otros metales de bloques d, uno o más metales de tierras raras (por ejemplo, lantánidos) y/o uno o más metales de los grupos principales (por ejemplo, Al,) en combinación con el rutenio y con rutenio y combinaciones de renio. La fase catalíticamente activa puede consistir esencialmente en rutenio y renio. Normalmente, el peso total de metal(es) es de 0,1% a 10% del peso total de la composición catalítica.

Cuando los catalizadores preparados mediante el método de la presente invención comprenden rutenio y renio en combinación, es importante la relación en moles de rutenio a renio. Un subproducto de los procedimientos para convertir HDO en HMDA es pentilamina. La pentilamina es un subproducto fuera de la trayectoria de la conversión de HDO en HMDA que no puede ser convertido en HMDA o un intermedio que pueda, tras una reacción adicional en presencia de los catalizadores de la presente invención, ser convertido en HMDA. Sin embargo, la presencia de demasiado renio puede tener un efecto adverso sobre el rendimiento de HMDA por tiempo en área unitaria (comúnmente conocido como rendimiento de tiempo espacial o STY). Por lo tanto, la relación en moles de rutenio: renio debe ser mantenida en el intervalo de 20:1 a 4:1. Una relación en moles de rutenio:renio de 8:1 a 4:1 puede producir HMDA en un rendimiento de al menos 25% con una relación de HMDA/pentilamina de al menos 20:1.

El HDO es convertido en HMDA haciendo reaccionar HDO con una amina, por ejemplo, amoníaco, en presencia de los catalizadores de la presente invención. Generalmente, la amina puede ser añadida a la reacción en la forma de un gas o un líquido. Normalmente, la relación en moles de amoníaco a HDO es de al menos 40:1, aunque puede estar en el intervalo de 40:1 a 5:1. La reacción de HDO con la amina en presencia de la composición catalítica preparada mediante el método de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura menor o igual a 200° C.

Generalmente, la reacción se realiza a una presión que no sobrepase (10443 kPa). La presión de la reacción puede estar en el intervalo de 1480 kPa a 10443 kPa. Los intervalos de las presiones descritas pueden incluir la presión de gas NH₃ y un gas inerte como N₂. La presión de gas NH₃ puede estar en el intervalo de 4461135 kPa y un gas inerte, como N₂ está en el intervalo de 4927 kPa a 10098 kPa.

El catalizador se puede poner en contacto con HDO y amoníaco a una temperatura en el intervalo de 100° C a 180°C y una presión en el intervalo de 1480 kPa a 10443 kPa. Los intervalos de presiones descritos pueden incluir la presión de gas NH₃ y un gas inerte, como N₂. La presión de gas NH₃ puede estar en el intervalo de 446-1135 kPa y un gas inerte, como N₂, está en el intervalo de 3548 kPa a 10098 kPa.

El procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno. Normalmente, cuando el HDO y la amina se hacen reaccionar en presencia de hidrógeno y el catalizador de la presente invención, la presión parcial de hidrógeno es igual o menos a 790 kPa.

La conversión de HDO en HMDA se puede realizar también en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados para ser usado conjuntamente con la conversión de HDO en HMDA en presencia de los catalizadores preparados mediante el método de la presente invención pueden incluir, por ejemplo, agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas sus mezclas.

La conversión quimocatalítica de HDO en HMDA es probable que produzca uno o más subproductos como, por ejemplo, pentilamina y hexilamina. Los subproductos que son posteriormente convertibles en HMDA mediante reacción adicional en presencia de los catalizadores de la presente invención se consideran subproductos en la trayectoria. Otros subproductos, por ejemplo, pentilamina y hexilamina, se consideran subproductos fuera de la trayectoria por las razones anteriormente expuestas. Al menos un 20% de la mezcla de productos que resulta de una reacción de paso único de HDO con amina (por ejemplo, amoníaco) en presencia de los catalizadores de la presente invención es HMDA.

La mezcla de productos puede ser separada en uno o más productos mediante cualesquiera productos adecuados conocidos en la técnica. La mezcla de productos puede ser separada mediante destilación fraccionada bajo presiones subatmosféricas. Por ejemplo, la HMDA puede ser separada de la mezcla de productos a una temperatura entre 180°C y 220°C. El HDO puede ser recuperado a partir de cualesquiera otros productos restantes de la mezcla de reacción mediante 1 o más métodos convencionales conocidos en la técnica que incluyen, por ejemplo, extracción con disolventes, cristalización o procedimientos evaporativos.

Los subproductos en la trayectoria pueden ser reciclados al reactor empleado para producir la mezcla de productos, o, por ejemplo, pueden ser suministrados a un segundo reactor en el que los subproductos en la trayectoria se hacen reaccionar adicionalmente con amoníaco en presencia de los catalizadores preparados mediante un método de la presente invención, para producir HMDA adicional. Los siguientes ejemplos no limitativos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Se determinaron áreas superficiales a partir de datos de adsorción de nitrógeno usando el método BET descrito por S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309-331, y ASTM D3663-03(2008) Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers. Los diámetros medios de poros y los volúmenes de poros se determinaron de acuerdo con los procedimientos descritos por E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380, y ASTM D4222-03(2008) método de ensayo estándar para la determinación de isothermas de la adsorción y desorción de nitrógeno de catalizadores y soportes de catalizadores mediante mediciones volumétricas estáticas.

Se realizaron mediciones de porosimetría de mercurio usando un porosímetro AutoPore V Mercury Porosimeter de la entidad Micromeritics Instrument Corporation. Se introdujo una cantidad adecuada de productos extruidos de carbono en un penetrómetro apropiado y se midió la intrusión de mercurio en dos fases secuenciales: análisis a presión baja (0 a 345 kPa) seguido de análisis a presión elevada (345 a 226527 kPa). Se recogió un total de 712 puntos de datos a través del intervalo completo de presión con un ángulo de contacto de 154,0°.

Se realizaron mediciones de la resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas según la norma ASTM D6175-03(2013), método de ensayo estándar para la resistencia radial al desmenuzamiento de las partículas de catalizador extruido y portador catalítico usando un aparato de presión equipado con manómetro de fuerza digital Dillon GS100. La resistencia media radial al desmenuzamiento de las piezas es el valor medio de mediciones independientes de al menos 10 aglomerados de productos extruidos diferentes.

Se realizaron ensayos de resistencia al desmenuzamiento de las piezas únicas según la norma ASTM D4179 - 03(2013) Método de ensayo estándar para la resistencia al desmenuzamiento de gránulos únicos de catalizadores conformados y soportes de catalizadores, usando un aparato de compresión equipado con un manómetro de fuerza digital Dillo GS100. La resistencia al desmenuzamiento de las piezas únicas es el valor medio de mediciones independientes de al menos 10 granulados de materiales extruidos diferentes.

Ejemplo 1. Preparación de materiales extruidos de negro de carbono

Se añadieron 36,4 g de polvo de negro de carbono (Cabot Vulcan XC72, 2234 m²/g) en múltiples partes a una solución acuosa calentada (durante una noche a 80°C) (136,5 g) que contenía 24,3% p de dextrosa Cerelease de la entidad Ingredion y 4,7% p de hidroxietilcelulosa de la entidad Sigma-Aldrich (SKU 54290, viscosidad 80-125 cP (80-125 mPa.s), 2% de H₂O (20°C) La mezcla se agitó bien usando una espátula para producir una pasta. Esta pasta se introdujo en una jeringuilla y el material fue extruido en forma de tiras de tipo fideos de 1,5 mm de diámetro. Después de secar en una estufa a 70° durante 5 horas bajo una purga de aire seco, estas tiras se cortaron en piezas pequeñas de 1,0 cm de longitud. Seguidamente fueron tratadas a 350° C durante 2 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 10° C/min bajo un flujo continuo de N₂ para carbonizar el aglutinante y producir un material extruido de negro de carbono.

Las propiedades del material extruido resultante se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)
Material extruido de Cabot Vulcan XC72	110	110	0,15

Ejemplo 2. Caracterización del componente de polvo de negro de carbono

5 Se caracterizaron las propiedades de diversos polvos de negro de carbono utilizados en los productos de negro de carbono poroso conformados.

A. Propiedades físicas de los polvos de negro de carbono

Se determinaron el área superficial específica BET, el diámetro de poros medio específico y el volumen de poros específico de estos materiales de partida de polvo de negro de carbono, usando los métodos anteriormente descritos, y se proporcionan en la Tabla 2.

10 Tabla 2

Negro de carbono	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)
Asbury 5365R	34	143	0,11
Asbury 5353R	35	186	0,14
Asbury 5345R	35	207	0,11
Timcal Ensaco 250G	64	140	0,24
Asbury 5348R	65	220	0,31
Asbury 5358R	67	213	0,34
Asbury 5346R	80	145	0,28
Cabot Monarch 570	102	138	0,30
Orion HP 160	158	208	0,87
Cabot Monarch 700	181	121	0,38
Cabot Vulcan XC72	224	161	0,43

B. Rendimiento catalítico

Los polvos de negro de carbono fueron evaluados como material de soporte de catalizador en una reacción

de oxidación para convertir glucosa en ácido glucárico, como se describe a continuación.

(i) Oxidación de glucosa a ácido glucárico (protocolo 1)

Se añadieron conjuntamente soluciones acuosas adecuadamente concentradas de Me_4NAuO_2 y $\text{PtO}(\text{NO}_3)$ a polvos de negro de carbono mediante impregnación con humedecimiento incipiente y se agitó para impregnar los soportes. Las muestras se secaron en una estufa a 70°C durante una noche y se redujeron a 350°C bajo una atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 4 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para producir catalizadores con una composición de 2,0% p de Au y 2,0% p de Pt. Usando otros soportes de negro de carbono, precursores de Au y Pt y ajustando la cantidad de Au y Pt en solución, se prepararon diferentes catalizadores con diversos contenidos de Au y Pt en una diversidad de polvos o partículas de negro de carbono comerciales a partir de materiales extruidos de una manera similar.

Estos catalizadores fueron ensayados en cuanto a la oxidación de glucosa usando el siguiente protocolo de ensayo. Se pesó el catalizador (8 mg) en un inserto de vial de vidrio y seguidamente se añadió una solución acuosa de glucosa (250 μl de solución 0,55 M). El inserto del vial de vidrio se introdujo en un reactor y el reactor se cerró. La atmósfera en el reactor se sustituyó con oxígeno y se presurizó a 618 kPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó a 110°C y se mantuvo a la temperatura respectiva durante 2 horas mientras los viales eran agitados. Después de eso, la agitación se detuvo y el reactor se enfrió a 40°C . Seguidamente la presión en el reactor se liberó lentamente. El inserto de vial de vidrio se retiró del reactor y se centrifugó. La solución se diluyó con agua desionizada y se analizó mediante cromatografía iónica para determinar el rendimiento de ácido glucárico. La selectividad se define como $100\% \times (\text{ácido glucárico})/(\text{suma de ácido glucárico y todas las especies fuera de trayectoria})$. Las especies fuera de trayectoria que no pueden ser convertidas en ácido glucárico incluyen ácido 2-cetoglucónico, ácido 3-cetoglucónico, ácido 4-cetoglucónico, ácido 5-cetoglucónico, ácido trihidroxiglutarico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido xálico. Las especies en la trayectoria incluyen glucosa, ácido glucónico, ácido gulurónico y ácido glucurónico. Las especies en la trayectoria no son usadas en el cálculo de la selectividad porque estos intermedios pueden ser parcialmente convertidos en ácido glucárico y no son considerados fuera de la trayectoria. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Soporte	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poros medio (Å)	Volumen de poros (cm^3/g)	Rendimiento de ácido glucárico (%)	Selectividad (%)
Asbury 5302	211	99	0,29	33	76
Asbury 5303	219	79	0,23	38	77
Asbury 5368	303	102	0,54	34	78
Asbury 5379	271	163	0,83	33	75

(ii) Oxidación de glucosa a ácido glucárico (protocolo 2)

Se añadieron conjuntamente soluciones acuosas adecuadamente concentradas de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ y CsAuO_2 a polvos de negro de carbono mediante impregnación con humedecimiento incipiente y se agitó para impregnar los soportes. Las muestras se secaron en una estufa a 40°C durante una noche y se redujeron a 250°C bajo una atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 3 horas con una velocidad de elevación

de la temperatura de 5° C/min. Los catalizadores finales se lavaron con agua desionizada y finalmente se secaron a 40° C para producir catalizadores con una composición de 2,44% p de Pt y 2,38% p de Au. Usando otros soportes de negro de carbono, precursores de Au y Pt y ajustando la cantidad de Au y Pt en solución, se prepararon de una manera similar diferentes catalizadores con diversos contenidos de Au y Pt en una diversidad de polvos o partículas de negro de carbono comercial a partir de materiales extruidos.

Estos catalizadores fueron ensayados en cuanto a la oxidación de glucosa usando el siguiente protocolo de ensayo. Se pesó catalizador (10 mg en un inserto de vial de vidrio y seguidamente se añadió una solución acuosa de glucosa (250 µl de solución 0,55 M). El inserto de vial de vidrio se introdujo en un reactor y el reactor se cerró. La atmósfera en el reactor se sustituyó con oxígeno y se presurizó a 618 kPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó a 90° C y se mantuvo a la temperatura respectiva durante 5 horas mientras los viales eran agitados. Después de eso, se detuvo la agitación y el reactor se enfrió a 40°C. Seguidamente, la presión en el reactor se liberó lentamente. El inserto de vial de vidrio se retiró del reactor y se centrifugó. La solución se diluyó con agua desionizada y se analizó mediante cromatografía iónica para determinar el rendimiento de ácido glucárico y la selectividad como se define en la presente memoria descriptiva. Los resultados se recogen en la Tabla 4

Tabla 4

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poros medio (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Rendimiento de ácido glucárico (%)	Selectividad (%)
Asbury 5365R	34	143	0,11	42	78
Asbury 5353R	35	186	0,14	38	82
Asbury 5345R	35	207	0,11	44	76
Timcal Ensaco 250G	64	140	0,24	60	83
Asbury 5348R	65	220	0,31	54	78
Asbury 5358R	67	213	0,34	52	77
Asbury 5346R	80	145	0,28	48	75
Cabot Monarch 570	102	138	0,3	37	75
Orion HP 160	158	208	0,87	35	77
Cabot Monarch 700	181	121	0,38	42	77
Cabot Vulcan XC72	224	161	0,43	46	77

Ejemplo 3. Preparación de producto de negro de carbono poroso conformado usando una diversidad de polvos de negro de carbono y aglutinantes

Usando otros polvos de negro de carbono y aglutinantes de hidratos de carbono, se prepararon diferentes

5 materiales extruidos de negro de carbono, como se describe en el ejemplo 1. Otros polvos de negro de carbono incluían, pero sin limitación, Orion Carbon HI-BLACK 40B2, Orion HI-BLACK 50LB, Orion Hi-Black 50L, Orion HP-160, Orion Carbon HI-BLACK N330, Timcal Ensaco 150 G, Timcal Ensaco 250 G, Timcal Ensaco 260G, Timcal Ensaco 250P, Cabot Vulcan XC72R, Cabot Monarch 120, Cabot Monarch 280, Cabot Monarch 570, Cabot Monarch 700, Asbury 5365R, Asbury 5353R, Asbury 5345R, Asbury 5352, Asbury 5374, Asbury 5348R, Asbury 5358R, Sid Richardson SC159, Sid Richardson SR155. Otros aglutinantes de hidratos de carbono incluían, pero sin limitación Cargill Clearbrew 60/44 IX (80% de hidrato de carbono), Casco Lab Fructose 90 (70%hidrato de carbono) y melazas (80% de hidratos de carbono). Las formulaciones con estas variaciones produjeron ejemplos ilustrativos del producto de carbono conformado de la presente invención.

10 Las propiedades de algunas de estas realizaciones se describen más en detalle a continuación.

Ejemplo 4. Ensayo de desmenuzamiento de materiales extruidos de negro de carbono

Se prepararon gránulos extruidos (nº 1-8 posteriores), que tenían un diámetro de aproximadamente 1,5 mm, según el método descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que los tiempos y las temperaturas de la pirolisis final se variaron como se recoge en la Tabla 5 en la columna de descripción del material extruido.

15 Después de la etapa de pirolisis, los materiales extruidos se cortaron en tamaños que variaban en el intervalo de 2-6 mm de longitud. El porcentaje de aglutinante carbonizado (después de la pirolisis) presente en el producto de carbono conformado se determinó mediante equilibrio de pesos [es decir, $\frac{\text{peso}_{\text{producto de carbono conformado}} - \text{peso}_{\text{negro de carbono (en formulación)}}}{\text{peso}_{\text{producto de carbono conformado}}} \times 100$]. El contenido de aglutinante después de la pirolisis (es decir, el aglutinante carbonizado total) varió de 15-50% p.

20 Se prepararon gránulos adicionales de material extruido (nº 9-11 siguientes) según el siguiente procedimiento. Se añadieron aproximadamente 24,0 g de polvo de negro de carbono (Timcal Ensaco 250G, 65 m²/g) en múltiples partes a una solución acuosa (100,0 g) que contenía 25,0% p de Cerelose Dextrose de la entidad Ingredion. La mezcla se agitó bien usando una espátula para producir una pasta. Esta pasta se introdujo en una jeringuilla y el material fue extruido en forma de tiras de tipo fideos con un diámetro de 1,5

25 mm. Después de secar en una estufa a 100° C durante 3 horas bajo una purga de aire seco, estas tiras fueron cortadas en piezas más pequeñas (2-6 mm de longitud). Seguidamente fueron tratadas en una de las siguientes condiciones para producir materiales extruidos de negro de carbono: (1) 250° C durante 3 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 10° C/min bajo un flujo continuo de N₂; (2) 800° C durante 4 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 10° C/ min bajo un flujo continuo de N₂;

30 (3) 200° C durante 3 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 10° C/ min en aire. El contenido de aglutinante varió de 15 a 50% p. La Tabla 5 recoge los datos de la resistencia al desmenuzamiento para los materiales extruidos preparados.

Tabla 5

Nº	Descripción del material extruido	Resistencia mecánica media al desmenuzamiento de las piezas (lb)	Resistencia radial media al desmenuzamiento de las piezas (N/mm)	Resistencia radial media al desmenuzamiento de las piezas (lb/mm)	Contenido de aglutinante carbonizado (p%)
1	Cabot Monarch 120 (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 350°C/2 h/N ₂)	8,7	9,2	2,1	15
2	Cabot Monarch 280 (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 800°C/2 h/N ₂)	5,4	7,7	1,7	23

Nº	Descripción del material extruido	Resistencia mecánica media al desmenuzamiento de las piezas (lb)	Resistencia radial media al desmenuzamiento de las piezas (N/mm)	Resistencia radial media al desmenuzamiento de las piezas (lb/mm)	Contenido de aglutinante carbonizado (p%)
3	Cabot Monarch 700 (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 350°C/2 h/N ₂)	12,3	12,3	2,8	31
4	Cabot Monarch 700 (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 500°C/2 h/N ₂)	6,3	6,3	1,4	34
5	Cabot Monarch 700 (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 800°C/2 h/N ₂)	18,7	18,5	4,2	31
6	Cabot Vulcan XC72 (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 800°C/2 h/N ₂)	5,6	5,6	1,2	30
7	Cabot Vulcan XC72R (xxx, 350°C/2 h/N ₂)	7,8	7,8	1,8	38
8	Timcal Ensaco 250P (aglutinante de glucosa + hidroxietilcelulosa, 350°C/2 h/N ₂)	8,6	8,6	1,9	50
9	Timcal Ensaco 250G (aglutinante de glucosa, 800°C/4h/N ₂)	10,9	10,9	2,5	32
10	Timcal Ensaco 250G (aglutinante de glucosa, 200°C/3h/aire)	6,2	6,2	1,4	29
11	Timcal Ensaco 250G (aglutinante de glucosa, 250°C/3h/N ₂)	3,8	3,8	0,9	29

Ejemplo 5. Preparación de composiciones catalíticas

Los materiales extruidos de negro de carbono Cabot Vulcan XC72 preparados en el ejemplo 1 se cortaron adicionalmente en piezas pequeñas de 0,5 cm de longitud para ser ensayadas. Se mezcló una solución acuosa (13 ml) que contenía 0,17 g de Au en la forma de Me_4NAuO_2 y 0,26 g de Pt en la forma de $\text{PtO}(\text{NO}_3)$ con 21,5 g de estos materiales extruidos. La mezcla se agitó para impregnar el soporte de negro de carbono y se secó en una estufa a 60° C durante una noche bajo una purga de aire seco. La muestra seguidamente se redujo a 350° C bajo una atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 4 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/min. El catalizador final estaba compuesto por 0,80% p de Au y 1,2% p de Pt.

Usando otros materiales extruidos de negro de carbono preparados a partir del método anteriormente descrito, se pudo preparar una serie de catalizadores de materiales extruidos con Pt-Au con amplias gamas de contenidos de Au y Pt, las relaciones de Pt/Au y las distribuciones de metales (por ejemplo, cascara de huevo, uniforme, bandas superficiales).

La sección transversal de una muestra del material extruido de catalizador preparado con negro de carbono Cabot Vulcan XC72 se analizó usando microscopía electrónica de exploración. La FIG. 1 proporciona una imagen de este análisis. La imagen muestra que el metal de platino y oro se depositó sobre la superficie externa del material extruido de negro de carbono, formando una corteza que revestía las superficies externas del material extruido de negro de carbono. La FIG. 2 proporciona una vista aumentada de una de las secciones transversales del material extruido de catalizador con mediciones del diámetro del material extruido de negro de carbono (es decir, 1,14 mm y el grosor de la corteza de platino y oro (media de 100 μm) en la superficie externa del material extruido de negro de carbono.

Ejemplo 6. Ensayo de catalizadores de material extruido de negro de carbono con Au/Pt (usando Cabot Monarch 700) en un reactor de lecho fijo en cuanto a la oxidación de glucosa a ácido glucárico

Se prepararon materiales extruidos basados en negro de carbono Cabot Monarch 700) con aglutinante de glucosa e hidroxietilcelulosa y posterior catálisis con 0,80% p de Au y 1,20% p de Pt mezclando negro de carbono Cabot Monarch 700 (42,0 g) y solución de aglutinante (145,8 g preparado calentando una solución que contenía 3,4% p de hidroxietilcelulosa y 28,6% p de glucosa a 80° C durante una noche). La pasta resultante se introdujo en una jeringuilla y el material se extruyó en tiras de tipo fideos con un diámetro de 1,5 mm. Después de secar en una estufa a 100° C durante 3 horas bajo una purga de aire seco, estas tiras fueron cortadas en piezas más pequeñas (2-6 mm de longitud) y se pirolizaron a 350° C durante 2 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El contenido de aglutinante carbonizado final en los materiales extruidos de carbono fue de 31% p. Seguidamente se preparó el catalizador usando el método descrito en el ejemplo 5. Las reacciones de oxidación de glucosa se realizaron en un tubo de acero inoxidable 316 de 12,7 mm de OD (diámetro externo) por 83 cm de longitud con un flujo descendente a favor de corriente de gas y líquido. Los lechos catalíticos fueron rellenados con vibración con gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte superior hasta una profundidad de aproximadamente 8 cm, y seguidamente con el catalizador (67 cm de profundidad del lecho que contenía 20,0 g, 0,80% de Au + 1,2% de Pt en gránulos de negro de carbono Cabot Monarch 700 con una longitud de 0,5 cm y un diámetro de 1,5 mm, preparado usando el método descrito en el ejemplo 3), seguidamente gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte inferior hasta una profundidad de aproximadamente 8 cm. Se retiraron tapones de lana de cuarzo del lecho catalítico a partir de los gránulos de vidrio.

El tubo de reactor relleno se sujetó en un calentador de bloque de aluminio equipado con un controlador PID. Los flujos de gas (compuestos por aire seco) y líquido se regularon por medio de un controlador de masa de flujo y una bomba de HPLC, respectivamente. Un regulador de presión posterior controló la presión del reactor, como se indica en la Tabla 6. El catalizador fue ensayado durante aproximadamente 350 horas de tiempo en funcionamiento (TOS).

La Tabla 6 describe las condiciones del reactor de lecho fijo y el rendimiento de catalizador de material extruido resultante. La productividad de catalizador en la Tabla 6 es de 35 gramos (ácido glucárico) por gramo $(\text{Pt} + \text{Au})^{-1} \text{ h}^{-1}$ o de 0,70 gramos (ácido glucárico) por gramo $(\text{catalizador})^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Tabla 6

Temperatura de bloques del reactor/ °C	Concentración de la alimentación de glucosa/ % p	Presión del reactor/ bares	Caudal del líquido/ ml.min ⁻¹	Caudal de gas/ ml.min ⁻¹ (STP)	Conversión de glucosa / %	Rendimiento de ácido glucárico/ %	Selectividad/ %
130	20	51,7	2.00	768	>99	50	86

Las mediciones del área superficial BET y las mediciones de la distribución del volumen de poros BJM se hicieron sobre las siguientes muestras de negro de carbono y material extruido:

Muestra 1: Material de negro de carbono Monarch 700

- 5 Muestra 2: material extruido Monarch 700 de nueva aportación, preparado de acuerdo con este ejemplo.

Muestra 3: material extruido Monarch 700 del ejemplo 4 seguido de 350 horas en funcionamiento en un reactor de lecho fijo (descrito en el ejemplo 6).

- 10 Muestra 4: Se preparó una solución acuosa (915,0 g) que contenía 4,0% p de hidroxietilcelulosa (Sigma-Aldrich, SKU 54290, viscosidad 80-125 mPa.s, 2% de H₂O (20° C)) y 56,0% p de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99 7DE con 91,2255% p de contenido de glucosa) agitando 36,6 g de hidroxietilcelulosa y 561,7 g de monohidrato de dextrosa en 316,7 ml de agua desionizada a 80° C durante 16 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron a esta solución viscosa 400,0 g de polvo de negro de carbono (Cabot Monarch 700) en una mezcladora/amasadora y el material se mezcló/amasó durante 1 hora. El material se introdujo seguidamente en un extrusora de pistola Bonnot BB de 2,54 cm y se extruyó extruyó en tiras de tipo fideos con un diámetro de aproximadamente 1,5 mm de sección transversal. Estas tiras se secaron bajo una purga con aire seco en una estufa a 120° C durante 16 horas y seguidamente se pirolizaron al 800° C durante 2 horas con una velocidad de elevación de 5°C/min bajo una purga de nitrógeno. El contenido de aglutinante carbonizado final llegó a ser de 36% p.

Muestra 5: preparada como se describe en el ejemplo 9.

- 20 Muestra 6: preparada como se describe en el ejemplo 12.

- 25 Muestra 7: se preparó una solución acuosa (166,0 g) que contenía 4% p de hidroxietilcelulosa (Sigma-Aldrich, SKU54290, viscosidad 80-125 cP (80-125 mPa.s), 2% en H₂O (20° C)) y 56% p de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99. 7DE con un contenido de glucosa de 91,2255% p) agitando 6,64 g de hidroxietilcelulosa y 84,8 g de monohidrato de dextrosa en 74,6 ml de agua desionizada a 80° C durante 16 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, esta solución viscosa se añadió a 60,0 g de polvo de carbono (Asbury 5368) en una mezcladora/amasadora y el material se mezcló/amaso durante 1 hora. El material se introdujo seguidamente en una extrusora de pistola 2,54 cm Extruido de catalizador BB Gun y se extruyó en tiras de tipo fideos con una sección transversal de apropiadamente 1,5 mm. Estas tiras se secaron bajo una purga con aire seco en una estufa a 120° C durante 16 horas y seguidamente se pirolizaron a 800°C durante 2 horas con una velocidad de elevación de 5° C/min bajo una purga de nitrógeno. El contenido final de aglutinante carbonizado fue de 40% p.

Muestra 8: material extruido de carbono activado disponible en el comercio Süd Chemie G32H-N-75.

Muestra 9: material extruido de carbono activado disponible en el comercio Donau Supersorbon K4-35.

Los resultados se recogen en la tabla 7.

- 35 Tabla 7

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro medio de poros (nm)	BJH Volumen de poros (cm ³ /g)	Poros < 3nm (% volumen de BJH)	Poros entre 10 y 50 (% de volumen de poros BJH)	Poros entre 10 y 100 nm (% de volumen de poros BJH)	Contenido de aglutinante carbonizado (t % p)
Muestra 1	180	12	0,38	5	40	75	0
Muestra 2	178	11	0,29	7	45	75	36
Muestra 3	98	18	0,31	3	50	90	36
Muestra 4	182	13	0,36	4	55	80	36
Muestra 5	194	11	0,29	6	45	75	36
Muestra 5	234	10	0,29	7	45	70	36
Muestra 6	218	12	0,33	5	60	80	40
Muestra 8	1164	3,4	0,63	40	<15	15	**
Muestra 9	1019	2,7	0,31	65	5	7	**

La FIG. 3 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para un material de negro de carbono Monarch 700 en bruto. La FIG. 4 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para un catalizador de nueva aportación preparado a partir de un material extruido de negro de carbono usando Monarch 700 y aglutinante de glucosa/hidroxietilcelulosa. La FIG. 5 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para el material extruido de catalizador de la FIG. 2 a continuación de 350 horas de uso en un reactor de lecho fijo para la oxidación de glucosa a ácido glucárico. La FIG. 6 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros de un material extruido usando negro de carbono Monarch 700 y aglutinante de glucosa/hidroxietilcelulosa. La FIG. 7 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para un material extruido usando negro de carbono Sid Richardson SC 159 y un aglutinante de glucosa/hidroxietilcelulosa. La FIG. 8 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para un material extruido usando negro de carbono Sid Richardson SC159 y un aglutinante de glucosa/hidroxietilcelulosa, preparado de acuerdo con el ejemplo 12. La FIG. 9 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para un material extruido usando negro de carbono Asbury 5368 y un aglutinante de glucosa/hidroxietilcelulosa. La FIG. 10 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función del diámetro medio de poros para un material extruido de negro de carbono activado disponible en el comercio de la entidad Süd Chemie G32H-N-75. La FIG. 11 presenta un gráfico del volumen de poros acumulado (%) como una función

del diámetro medio de poros para un material extruido de negro de carbono disponible en el comercio de la entidad Donau Supersorbon K4-35.

La FIG. 12 presenta la distribución del tamaño de poros para un material extruido usando negro de carbono Sid Richardson SC159 y un aglutinante de glucosa/hidroxietilcelulosa medida mediante porosimetría de mercurio. Estos gráficos muestran que la contribución de los microporos al volumen de poros para catalizadores de materiales extruidos de negro de carbono (de nueva aportación y después de ser usados) es muy baja. En particular, los gráficos muestran que la contribución de los microporos (poros < 3 nm) es menor que 10% del volumen de poros BJH. En algunos casos, la contribución de los microporos (poros < 3 nm) es menor que 6% del volumen de poros BJH y, en algunos casos, la contribución de los microporos (poros < 3 nm) es menor que 4% del volumen de poros BJH.

Por el contrario, la contribución de los microporos al volumen de poros para un catalizador de material extruido de carbono activado es considerablemente elevado a 40%. También, los gráficos muestran que la contribución al volumen de poros a partir de poros que tienen un diámetro medio de 10 nm a 50 nm para los catalizadores de negro de carbono era de 40% o más. Por otra parte, la contribución del volumen de poros a partir de poros que tienen un diámetro medio de 10 nm a 50 nm para el catalizador de carbono activado fue de menos 15%. Estos gráficos muestran que la contribución al volumen de poros a partir de poros que tienen un diámetro medio de 10 nm a 100 nm para el catalizador de negro de carbono era de 70% o más. Por otra parte, la contribución al volumen de poros a partir de poros que tienen un diámetro medio de 10 nm a 100 nm para el catalizador de carbono activado era de 15% o menos.

Ejemplo 7. Ensayo de catalizadores de materiales extruidos de negro de carbono con Au/Pt (usando Cabot Vulcan XC72) en un reactor de lecho fijo para la oxidación de glucosa a ácido glucárico.

Se prepararon materiales extruidos basados en negro de carbono Cabot Vulcan XC72 y un posterior catalizador con 0,80% de Au y 1,20% de Pt mezclando negro de carbono Cabot Vulcan XC72 (36,4 g) y una solución de aglutinante (136, 5 g preparada calentando una solución que contenía 3,7 p de hidroxietilcelulosa y 24,4% p de glucosa a 80° C durante una noche). La pasta resultante se introdujo en una jeringuilla y el material se extruyó en forma de tiras de tipo fideos con un diámetro de 1,5 mm seguido de un secado a 120° C durante 4 horas en aire y una pirólisis a 350° C durante 2 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El contenido final de aglutinante en los materiales extruidos de carbono pirolizado era de 30% p. Los catalizadores se prepararon usando el método descrito en el ejemplo 3. El catalizador se ensayó en el mismo reactor de lecho fijo de 12,7 mm de diámetro externo que en el ejemplo 6. La Tabla 8 expone las condiciones del reactor de lecho fijo y el rendimiento del catalizador del material extruido resultante. La productividad de catalizador en la Tabla 8 es de 36 gramos (ácido glucárico) por gramo (Pt + Au)⁻¹ h⁻¹ o 0,72 gramos (ácido glucárico) por gramo (catalizador)⁻¹ h⁻¹.

Tabla 8

Temperatura del bloque del reactor/ °C	Concentración de la alimentación de glucosa/%p	Presión del reactor/ bares	Caudal de líquido/ ml. min ⁻¹	Caudal de gas/ ml. min ⁻¹ (STP)	Conversión de glucosa /%	Rendimiento de ácido glucárico/ %	Selectividad/%
130	20	51,7	2,00	768	>99	52	87

Ejemplo 8. Oxidación de glucosa a ácido glucárico-carbono activado con áreas superficiales elevadas (comparativo)

Se usó el mismo procedimiento de síntesis descrito en el ejemplo 6 para preparar catalizadores con Pt-Au en soportes de carbono activado de área superficial elevada. Los materiales extruidos de carbono activado se trituraron y se tamizaron a < 90 µm antes de la preparación e investigación del catalizador. Los catalizadores fueron investigados en el mismo reactor bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 2(B)(ii). Como

se muestra en la Tabla 9, los soportes de carbono activado de área superficial elevada se encontró que mostraban una actividad inferior y una selectividad inferior (como se define en la presente memoria descriptiva).

Tabla 9

5

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Rendimiento de ácido glucárico (%)	Selectividad (%)
Donau Supersorbon K4-35	1019	27	0,31	22	66
Donau Supersorbon SX30	1050	39	0,71	18	68
Norit RX3 Extra	1239	37	0,23	20	70

Ejemplo 9. Preparación de catalizadores de materiales extruidos de negro de carbono- ensayo del desgaste y la abrasión

Se preparó una solución acuosa (113 g) que contenía 4% p de hidroxietilcelulosa (Sigma-Aldrich, SKU 54290, viscosidad 80-125 cP (80-125 mPa.s), 2% en H₂O (20°C)) 7 56,0% de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99.7 DE con 91,2255% p de contenido de glucosa) agitando 4,5 g de hidroxietilcelulosa y 69,4 g de monohidrato de dextrosa en 39,1 ml de agua desionizada a 80°C durante una noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, esta solución viscosa se añadió a 50 g de polvo de negro de carbono (Sid Richardson SC159, 231 m²/g) en una mezcladora/amasadora y el material se mezcló/amasó durante 1 hora. El material se introdujo seguidamente en una extrusora de pistola 2,54 cm Extruido de catalizador BB y se extruyó en forma de tiras de tipo fideos con un diámetro de aproximadamente 1,5 mm de sección transversal. Estas tiras se secaron bajo una purga con aire seco en una estufa 120° C durante una noche y seguidamente se pirolizaron a 800° C durante 4 horas con una elevación progresiva de 5° C/min bajo una purga de nitrógeno. Las muestras extruidas y pirolizadas se cortaron en forma de piezas pequeñas de 0,5 cm de longitud para ser ensayadas. Las propiedades del material extruido resultante se muestran en la Tabla 10. Las mediciones de BET y desmenuzamiento realizadas se describen en la presente descripción.

Tabla 10

Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Resistencia al desmenuzamiento de las piezas únicas (N)	Resistencia media radial al desmenuzamiento de las piezas (N/mm)
194	112	0,29	90	30

Los materiales extruidos preparados de acuerdo con este ejemplo se ensayaron en cuanto a la determinación del índice de desgaste (ASTM de 4058-96) y pérdida por abrasión según el procedimiento descrito a continuación.

Medición del índice de desgaste

El índice de desgaste ASTM (ATTR) es una medición de la resistencia de una partícula de catalizador o material extruido al desgaste por uso, debido a una rotura repetida de la partícula contra superficies duras en el tambor de ensayo especificado. El diámetro y la longitud del tambor son similares a los descritos en la

norma ASTM D4058 con un aparato giratorio capaz de suministrar 55 a 65 rpm de rotación al tambor del ensayo. El porcentaje de la muestra original que permanece en un tamiz de maya 20 se denomina el resultado de "porcentaje retenido" del ensayo. Los resultados del ensayo pueden ser usados, sobre una base relativa, como una medición de la producción de materias finas durante el manejo, transporte y uso del catalizador o material extruido. Un resultado de porcentaje retenido de > 97% es deseable para una aplicación industrial.

Se transformaron aproximadamente 100 g del material extruido preparado en el ejemplo anterior a un tambor de ensayo que fue ajustado y transferido al aparato giratorio y se hizo girar de 55 a 65 rpm durante 35 minutos. El porcentaje de peso retenido después del ensayo fue de 99,7%.

10 Medición de la pérdida por abrasión

La pérdida por abrasión (ABL) es una medición alternativa de la resistencia de una partícula de catalizador o material extruido al desgaste debido a una agitación horizontal intensa de las partículas en los confines de un tamiz de maya 30. Los resultados de este ensayo pueden ser usados, sobre una base relativa como una medición de la producción de materias finas durante el manejo, transporte y uso del catalizador o material adsorbente. Una pérdida por abrasión < 2% p es deseada para una aplicación industrial. Aproximadamente 100 g del material extruido preparado en el ejemplo 9 anterior fue desprovisto de polvo en primer lugar en un tamiz de maya 20 moviendo suavemente el tamiz de un lado a otro al menos 20 veces. La muestra desprovista de polvo se transfirió seguidamente al interior de un tamiz de maya 30 limpio, apilado encima de una bandeja de tamizado limpia para la recogida de materias finas. El apilamiento de tamizado completo se ensambló seguidamente a un agitador de tamiz RO-Tap RX-29, se tapó de forma segura y se agitó durante 30 minutos. Las materias finas generadas se pesaron, para proporcionar una pérdida por abrasión de la muestra de 0,016% p.

Ejemplo 10. Ensayo de catalizadores de material extruido de negro de carbono con Au/Pt del ejemplo 9 en un reactor de lecho fijo en cuanto a la oxidación de glucosa a ácido glucárico

Las materias extruidas de negro de carbono preparadas a partir del método descrito en el ejemplo 9 se cortaron adicionalmente en piezas pequeñas de 0,5 cm de longitud para someterlas a ensayo. A 27.0 g de estas materias extruidas se añadió una solución acuosa (8,0 ml que contenía 0,16 g de Au en la forma de Me_4NAuO_2 y 0,24 g de Pt en la forma de $\text{PtO}(\text{NO}_3)$). La mezcla se agitó para impregnar el soporte de negro de carbono y se secó en una estufa a 70° C durante 1 hora bajo una purga de aire seco. La muestra seguidamente se redujo a 350° C bajo una atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 4 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/min. El catalizador final estaba compuesto por aproximadamente 0,60% p de Au y 0,90% p de Pt. Usando otras materias extruidas de negro de carbono preparadas mediante los métodos descritos en la presente memoria descriptiva, se puede preparar una serie de catalizadores de materias extruidas con Pt-Au que varían en la gama contenidos de Au y Pt, relaciones de Pt/Au y distribuciones de metales (por ejemplo, cáscara de huevo uniforme o combinaciones bajo la superficie).

La reacción de oxidación de glucosa a ácido glucárico se realizó en el un tubo de acero inoxidable 316 de 1,27 cm de diámetro externo por 83 cm de longitud con un flujo descendente a contracorriente de gas y líquido. Los lechos de catalizadores fueron rellenados con vibración con gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte superior hasta una profundidad de aproximadamente 10 cm, y seguidamente con el catalizador (63 cm de profundidad del lecho) que contenía 27,4 g, 0,60% p de Au + 0,90% p de Pt en gránulos de negro de carbono Sid Richardson SC159 con una longitud de 0,5 cm y un diámetro de 1,4 mm, preparado usando el método descrito, seguidamente gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte inferior hasta una profundidad de aproximadamente 10 cm. Unos tapones de lana de cuarzo separaban el lecho catalítico de los gránulos de vidrio.

El tubo de reactor relleno se afianzó a un calentador de bloque de aluminio equipado con un controlador PID. Los flujos de gas (compuesto por aire seco comprimido) y líquido se regularon por medio de un controlador de masa de flujo y una bomba de HPLC, respectivamente. Un regulador de la presión posterior controló la presión del reactor, como se indica en la Tabla 11. El catalizador fue ensayado durante aproximadamente 920 en cuanto al funcionamiento y el rendimiento estable mostrado. La Tabla 11 describe las condiciones del

reactor fijo y el rendimiento de catalizador de material extruido resultante. La productividad de catalizador en la Tabla 1 es de 23 gramos (ácido glucárico) por gramo de $(\text{Pt} + \text{Au})^{-1} \text{ h}^{-1}$ por 0,35 gramos (de ácido glucárico) por gramo (catalizador) $^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Tabla 11

5

Temperatura del bloque del reactor/ $^{\circ}\text{C}$	Concentración de la alimentación de glucosa/% p	Presión del reactor/bares	Caudal del líquido/ml. min^{-1}	Caudal de gas/ml. min^{-1} (STP)	Conversión de glucosa/%	Rendimiento de ácido glucárico/%	Selec-tividad
125	20	51,7	2,00	512	>99	32	79

10

Después de 920 horas de funcionamiento, el material extruido del catalizador se retiró y fue nuevamente sometido a un ensayo de la resistencia mecánica al desmenuzamiento. Los datos de la resistencia media al desmenuzamiento de las piezas únicas y la resistencia media radial al desmenuzamiento de las piezas se encontró que estaban dentro del error experimental inalterados de los datos recogidos de la Tabla 10, ilustrando así que el catalizador de metal extruido preparado mediante el método descrito es productivo, selectivo y estable bajo las condiciones de flujo continuo descritas.

Ejemplo 11. Ensayo de catalizadores de materiales extruidos de negro de carbono con Au/Pt (usando un dispositivo (Asbury 5368) en un reactor de lecho fijo para la oxidación de glucosa a ácido glucárico.

15

Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo de acero inoxidable 316 de 1,27 cm de diámetro externo y 83 cm de longitud con un flujo descendente a contracorriente de gas y líquido. Los lechos catalíticos se introdujeron como relleno con vibración con gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte superior hasta una profundidad de aproximadamente 8 cm, y seguidamente con el catalizador, profundidad del lecho de 73 cm, que contenía 35,0 g, 0,5% p de Au + 0,85% de Pt en gránulos extruidos Asbury 5368 (como se describió anteriormente para la muestra 7 (ejemplo 6) con una longitud de 0,5 cm y un diámetro de 1,4 mm, preparados usando el método descrito en el ejemplo anterior 9), seguidamente 1,0 mm de gránulos de vidrio por la parte inferior hasta una profundidad de aproximadamente 8 cm. Unos tapones de lana de cuarzo separaban el lecho catalítico de los gránulos de vidrio.

20

25

El tubo de reactor relleno fue afianzado a un calentador de bloques de aluminio equipado con un controlador PID. Se regularon los flujos de gas (compuesto por aire seco) y líquido por medio de un controlador de masa de flujo y una bomba de HPLC, respectivamente. Un reactor controlado por un regulador de la presión posterior controló la presión del reactor, como se indica en la Tabla 12. El catalizador se ensayó durante aproximadamente 240 horas TOS y mostró un rendimiento estable. La Tabla 12 describe las condiciones del reactor de reactor de lecho fijo y el rendimiento del catalizador de material extruido resultante. La productividad del catalizador en la Tabla 12 es de 20 gramos (ácido glucárico) por gramo de $(\text{Pt} + \text{Au})^{-1} \text{ h}^{-1}$ o 0,27 gramos (ácido glucárico) por gramo (catalizador) $^{-1} \text{ h}^{-1}$.

30

Tabla 12. Material extruido de 0,50% p Au + 0,85% p Pt /Asbury 5368 (rendimiento estable en las 240 horas de funcionamiento)

Temperatura del bloque del reactor/ $^{\circ}\text{C}$	Concentración de la alimentación de glucosa/% p	Presión del reactor/bares	Caudal de líquido/ml. min^{-1}	Caudal de gas/ml. min^{-1} (STP)	Conversión de glucosa/%	Rendimiento de ácido glucárico/%	Selec-tividad
125	20	51,7	2,00	512	>99	31	76

Ejemplo 12. Preparación de catalizadores de material extruido de negro de carbono sobre un soporte parcialmente oxidado

Materiales extruidos de negro de carbono Sid Richardson SC159 preparados mediante el método descrito en el ejemplo 9 fueron oxidados en aire a 300° C durante 3 horas con una velocidad de elevación de 5° C/min para proporcionar gránulos parcialmente oxidados. A 36,0 g de estos materiales extruidos parcialmente oxidados, se añadió una solución acuosa (9,0 ml) que contenía 0,18 g de Au en la forma de Me_4NAuO_2 y 0,31 g de Pt en la forma de $\text{PtO}(\text{NO}_3)$. La mezcla se agitó para impregnar el soporte de negro de carbono y se secó en una estufa a 60° C durante una noche bajo una purga de aire seco. La mezcla se redujo seguidamente a 350° C bajo atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 4 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/min. El catalizador final estaba compuesto por aproximadamente 0,50 % p de Au y 0,85% p de Pt. Usando otros materiales extruidos de negro de carbono preparados a partir del método descrito en la presente memoria descriptiva, se pudo preparar una serie de catalizadores de materiales extruidos con Pt-Au con amplias gamas de contenidos de Au y Pt, relaciones de Pt/Au y distribuciones de metales (por ejemplo, cascara de huevo, uniforme o bandas bajo la superficie). La reacción de oxidación de glucosa a ácido glucárico se realizó en un tubo de acero inoxidable 316 de 1,27 cm de diámetro externo por 83 cm de largo, con un flujo descendente a contracorriente de gas y líquido. Los lechos de catalizadores fueron rellenos con vibración con gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte superior hasta una profundidad de aproximadamente 6 cm, y seguidamente con el catalizador (70,4 cm de profundidad del lecho que contenía 34,5 g, 0,50% p de Au + 0,85% p de Pt en gránulos de carbono Sid Richardson SC159 parcialmente oxidados con una longitud de 0,5 cm y un diámetro de 1,5 mm preparados usando el método descrito en el ejemplo 2) y seguidamente gránulos de vidrio de 1,0 mm por la parte superior hasta una profundidad de aproximadamente 6 cm. Unos tapones de lana de cuarzo separaban el lecho catalítico de los gránulos de vidrio.

El tubo de reactor relleno se afianzó a un calentador de bloques de aluminio equipado con un controlador PID. Los flujos de gas (aire seco comprimido) y líquido se regularon por medio de un controlador de masa de flujo y una bomba de HPLC, respectivamente. Un regulador de la presión posterior controlaba la presión del reactor, como se indica en la Tabla 13. El catalizador fue ensayado durante aproximadamente 230 horas TOS y mostró un rendimiento estable. La Tabla 13 describe las condiciones del reactor del lecho fijo y el rendimiento del catalizador de material extruido resultante. La productividad del catalizador en la Tabla 13 es de 26 gramos (ácido glucárico) por gramo $(\text{Pt} + \text{Au})^{-1} \text{ h}^{-1}$ o 0,36 gramos (ácido glucárico) por gramo $(\text{catalizador})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tabla 13

Temperatura del bloque del reactor/ °C	Concentración de la alimentación de glucosa/ % p	Presión del reactor/ bares	Caudal de líquido/ ml. min ⁻¹	Caudal de gas/ ml. min ⁻¹ (STP)	Conversión de glucosa/ %	Rendimiento de ácido glucárico/%
125	20	51,7	2,00	512	>99	42

Ejemplo 13. Preparación de materiales extruidos de negro de carbono usando un porógeno de poli(alcohol vinílico)

Se preparó una solución acuosa (490,0 g) que contenía 8% p de poli(alcohol vinílico) Mowiol 8-88 (PM 67k, Sigma-Aldrich 81383) y 36,0% p de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99.7DE con 91,2255% p de contenido de glucosa) agitando 39,2 ge de poli(alcohol vinílico) Mowiol 8-88 y 193,4 g de monohidrato de dextrosa en 257,4 ml de agua desionizada a 70° C durante una noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, esta solución se añadió a 230 g de polvo de negro de carbono (Sid Richardson SC159) en una mezcladora/amasadora y el material se mezcló/amasó durante 1 hora. El material seguidamente se introdujo en una extrusora de pistola 2,54 cm Extruido de catalizador BB y se extruyó en tiras en forma de fideo con un diámetro de aproximadamente 1,5 mm de sección transversal. Estas tiras se secaron adicionalmente en una estufa a 90° C durante 1 noche bajo una purga de aire seco y seguidamente

se pirolizaron a 600° C durante 4 horas con una velocidad de elevación de 5° C/min en una atmósfera denitrogeno. El contenido de aglutinante carbonizado final fue de 24% p. El material extruido resultante (3-5 mm de longitud) poseía un área superficial de 149 m²/g, un volumen de poros de 0,35 cm³/g y un diámetro medio de poros de 16 nm. La resistencia media radial al desmenuzamiento de las piezas de estos gránulos se midió que era de 11,5 N/mm. La resistencia al desmenuzamiento de las piezas únicas se midió que era de 42 N.

Ejemplo 14. Ensayo de catalizadores de material extruido de carbono activado con Au/Pt (usando material extruido de carbono activado Clariant Donau Supersorbon K4-35) en un reactor de lecho fijo para la oxidación de glucosa a ácido glucárico

Se preparó un catalizador basado en carbono activado Clariant Supersorbon K4-35 usando el mismo método descrito en el ejemplo 7. Las reacciones de oxidación de glucosa se realizaron usando el mismo método descrito en el ejemplo 2 (B) (ii). Una profundidad del lecho de catalizador de 73 cm que contenía 27,0 g, 0,53% p de Au + 0,90% p de Pt sobre gránulos de carbono activado Clariant Supersorbon K4-35 con una longitud de 0,5 cm y un diámetro de 1,4 cm fue ensayado durante aproximadamente 40 horas de tiempo de funcionamiento (TOS). La tabla 14 describe las condiciones del reactor de lecho fijo y el rendimiento del catalizador de material extruido resultante. Después de 40 horas en funcionamiento, el rendimiento de ácido glucárico y la productividad catalítica se determinó que eran inferiores que para los catalizadores de negro de carbono conformados de la invención.

Tabla 14

Temperatura del bloque del reactor/ °C	Concentración de la alimentación de glucosa/ % p	Presión del reactor/ bares	Caudal de líquido/ ml. min ⁻¹	Caudal de gas/ ml. min ⁻¹ (STP)
125	20	51,7	2.00	512

Ejemplo 15. Preparación de materiales extruidos de negro de carbono

Se preparó una solución acuosa (915 g) que contenía 4,0% p de hidroxietilcelulosa (HEC) (Sigma-Aldrich SKU 54290, viscosidad 80-125 cP (80-125 mPa.s) a 2% de H₂O (20° C)) y 56,0% p de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99.7DE con 91,2% p de contenido de glucosa) agitando 36,6 g de hidroxietil celulosa y 561,7 g de monohidrato de dextrosa en 316,7 ml de agua desionizada a aproximadamente 80° C durante 2 horas. A esta solución viscosa se añadieron 400,1 g de polvo de negro de carbono Sid Richardson SC159, seguidamente la mezcla se mezcló durante 10 minutos adicionales. El material se introdujo seguidamente en una extrusora Bonnot de 2,54 cm de diámetro, se rellenó con un separador de 0,64 cm y una matriz con orificios cilíndricos de 1,6 mm, y se extruyó en forma de tiras de tipo fideos. El material extruido se secó en una estufa a 110° C durante una noche, seguidamente se pirolizó en un horno de laboratorio estacionario bajo purga de nitrógeno a 800° C durante 4 horas (después de elevar progresivamente la temperatura a 5° C/ minuto hasta alcanzar la temperatura diana) (Tabla 15).

Tabla 15. Propiedades del material extruido pirolizado del ejemplo 15

Área superficial N ₂ BET (m ² /g)	Volumen de poros BJH N ₂ (cm ³ /g)	Diámetro en sección transversal (mm)	Resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas (N/mm)
207	0,30	1,5	17

Ejemplo 16. Preparación de materiales extruidos de negro de carbono

- Se preparó una solución acuosa (3813 g) que contenía 4,0% p de hidroxietilcelulosa (HEC) (Sigma-Aldrich, SKU 54290, viscosidad 80-125 cP (80-125 mPa.s) a 2% en H₂O (20° C)) y 56,0% p de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99.7DE con 91,2% de contenido de glucosa) agitando 153 g de hidroxietilcelulosa y 2340 g de monohidrato de dextrosa en 1320 ml de agua desionizada a aproximadamente 80° C durante 3 horas. Esta solución viscosa se añadió durante 3,5 minutos a 1670 g de polvo de negro de carbono SID Richardson SC159 en un mezclador/moleta, la mezcla seguidamente se mezcló durante 20 minutos adicionales en el mezclador/moleta. El material seguidamente se introdujo en una extrusora Extruido de catalizador de 5,08 cm de diámetro, se ajustó a 5 matrices con 26 orificios cilíndricos de 0,16 cm de diámetro interno cada uno (JMP Industries, Part number 0338P062) y sin separador y se extruyó en tiras de tipo fideos. Se secaron 1515 g del material extruido en una estufa 110°C durante una noche, para producir 1240 g de material extruido seco. El producto seguidamente se pirolizó en un horno de tubos estacionario bajo una purga de nitrógeno a 800° C durante 4 horas (Tabla 16).

Tabla 16. Propiedades del material extruido pirolizado del ejemplo 2

Área superficial N ₂ BET (m ² /g)	Volumen de poros BJH N ₂ (cm ³ /g)	Diámetro en sección transversal (mm)	Resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas (N/mm)
169	0,23	1,4	13

- Ejemplo 17. Preparación de materiales extruidos de negro de carbono, usando pirólisis discontinúa en un horno de tubos rotatorio

- Se preparó una solución acuosa (3813 g) que contenía 4,0% p de hidroxietilcelulosa Dow Cellosize HEC QP 40 (viscosidad 80-125 cP (80-125 mPa.s) al 2% en H₂O (20° C)) y 56,0% p de glucosa (ADM Corn Processing, monohidrato de dextrosa 99.7DE con 91,2% p de contenido de glucosa, agitando 153 g de hidroxietilcelulosa y 2340 g de monohidrato de dextrosa en 1320 ml de agua desionizada a aproximadamente 80° C durante 3 horas. Esta solución viscosa se añadió durante 3,5 minutos a 1670 g de polvo de negro de carbono Sid Richardson SC159 en un mezclador-moleta, la mezcla seguidamente se mezcló durante 20 minutos adicionales en el mezclador-moleta. El material se introdujo seguidamente en una extrusora Extruido de catalizador de 5,08 cm de diámetro, se ajustó con 5 matrices con 26 orificios cilíndricos de 1/16" de diámetro interno cada uno (JMP Industries, part number 0388P062) y sin separador, y se extruyó en forma de tiras de tipo fideos. Se secaron 3,9 kg del material extruido en una estufa a 110° C durante una noche, para producir 2,93 kg de material extruido seco. Este material extruido seco se tamizó seguidamente sobre un tamiz de maya 18 y se recogieron 2,91 kg de material tamizado.

- El procedimiento de mezcla, extrusión, secado y tamizado que antecede se repitió tres veces más para generar un total de 4 tandas de material extruido, tamizado y seco, que se combinaron, como se resume en la Tabla 17.

Tabla 17. Producción de material extruido de negro de carbono en una extrusora de 5,08 cm

Número de muestra	Peso de material extruido húmedo recogido (kg)	Peso de material extruido seco (kg)	Peso de material extruido seco después de tamizar (kg)
17,1	3,90	2,93	2,91
17,2	4,66	3,80	3,76
17,3	5,17	4,24	4,20

Número de muestra	Peso de material extruido húmedo recogido (kg)	Peso de material extruido seco (kg)	Peso de material extruido seco después de tamizar (kg)
17,4	4,85	3,74	3,71
Total combinado	18,58	14,71	14,58

Seguidamente se pirolizaron tandas de 650 g del material extruido combinado seco y tamizado en un horno de tubos rotatorios bajo una purga de nitrógeno a 800° C durante 2 horas, produciendo cada una aproximadamente 350 g de producto pirolizado. Para cada tanda, se introdujeron 650 g de materiales extruidos de negro de carbono (preparados a partir de Sid Richardson SC159 con aglutinantes de glucosa e hidroxietilcelulosa) en un horno de tubos rotatorios de tres zonas de tubos de cuarzo de 12,7 cm MTI Corporation (OTF-1200X-5L-R-III-UL). Los materiales extruidos de negro de carbono se pirolizaron con el tubo de cuarzo de 12,7 cm que giraba a 4,0 rpm bajo una atmósfera de nitrógeno a 800° C durante 2 horas con la siguiente elevación de temperatura: De temperatura ambiente a 200° C a 10° C/min, de 200° C a 600° C a 5° C/min, de 600° C a 800° C a 10 °C/min, mantenimiento a 800° C durante dos horas y seguidamente se dejó enfriar a temperatura ambiente, hasta una purga con nitrógeno. Se recuperaron 350 g de materiales extruidos de negro de carbono pirolizado, con un rendimiento de 51,5% en peso. Las propiedades del material extruido pirolizado de forma discontinua se muestran en la Tabla 18. Se pueden pirolizar otros materiales extruidos de negro de carbono a diversas temperaturas de una manera similar, o usando una caldera rotatoria de funcionamiento continuo, como se describe en el siguiente ejemplo.

Tabla 18. Propiedades del material extruido de negro de carbono pirolizado de forma discontinua en un horno de tubos rotatorio

	Área superficial N ₂ BET (m ² /g)	Diámetro medio de poros N ₂ (Å)	Volumen de poros BJH N ₂ (cm ³ /g)	Resistencia radial al desmenuzamiento de las piezas (N/mm)
Materiales extruidos combinados del ejemplo 17 pirolizados de forma discontinua a 800°C durante 2 horas	191	100	0.29	15

Ejemplo 18. Preparación de materiales extruidos de negro de carbono, usando una pirolisis continua en una caldera rotatoria

El procedimiento de mezcla, extrusión, secado y tamizado descrito en el ejemplo 17 se repitió 10 veces más para generar 33,4 kg adicionales de material extruido tamizado y seco, que se combinaron. Seguidamente se pirolizaron 25,7 kg del material extruido seco y tamizado combinado en una caldera rotatoria continua, con purga continua de nitrógeno (flujo a contracorriente respecto al material extruido), con una alimentación continua de material extruido seco a aproximadamente 0,5 kg/hora, siendo recogido el producto a un número de condiciones de valores ajustados resumidos en la Tabla 19. La caldera rotatoria estaba calentada por medios eléctricos; los puntos de ajuste de la temperatura para los calentadores externos se muestran en la Tabla 19, junto con el tiempo de residencia calculado del material en la zona de calentamiento. La temperatura y el tiempo de residencia se ajustaron para ejercer una influencia sobre el área superficial del producto. Se recogió un total de 12,5 kg de producto pirolizado, para un rendimiento global basado en el peso de 48,5%.

Tabla 19. Propiedades del material extruido de negro de carbono pirolizado en una caldera rotatoria de funcionamiento continuo

Número de muestra de material extruido pirolizado en caldera rotatoria continua	Punto de ajuste de la temperatura en zona de calentamiento (°C)	Tiempo de residencia calculado en zona de calentamiento (minutos)	Área superficial específica N ₂ (m ² /g)
18,1	820	63	219
18,2	820	44	208
18,3	800	44	202
18,4	780	44	188
18,5	760	44	188
18,6	780	33	176
18,7	820	33	181

Ejemplo 19. Hidrodesoxigenación de dilactona de ácido glucárico a ácido adípico

Se añadieron soluciones acuosas adecuadamente concentradas de nitrato de rodio y nitrato de platino, conjuntamente con polvo de negro de carbono desmenuzado a partir de gránulos de negro de carbono) mediante impregnación a humedad incipiente y agitada para impregnar los soportes. Las muestras se secaron en una estufa a 600° C durante una noche y se redujeron a 350° C bajo una atmósfera de gas de formación (5% de H₂ 7 95% de N₂) durante 4 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/ min para producir catalizadores con una composición de 1,0% p de Rh y 2,0% p de Pt. Usando otros soportes de negro de carbono, precursores de Rh y Pt y ajustando la cantidad de Rh y Pt en solución, se prepararon diferentes catalizadores con diversos contenidos de Rh y Pt en una diversidad de partículas a partir de materias extruidas, de una manera similar.

Estos catalizadores fueron ensayados en cuanto a la hidrodesoxigenación de dilactona de ácido glucárico usando el siguiente protocolo de ensayo. Se pesó catalizador (16 mg) en un inserto de vial de vidrio seguido de la adición de una solución (125 µl) que contenía dilactona de ácido glucárico (0,80 M), HBr (0,80 M) y agua (2,0 M). El inserto de vial de vidrio se introdujo en un reactor y el reactor se cerró. La atmósfera en el reactor se sustituyó con hidrógeno presurizado a 6306 kPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó a 120° C y se mantuvo a 120° C durante 1 hora mientras los viales eran agitados. Seguidamente el reactor se calentó a 160° C y se mantuvo a 160° C durante 2 horas mientras los viales eran agitados. Después de esto se detuvo la agitación y el reactor se enfrió a 40° C. La presión en el reactor fu lentamente liberada. El inserto de vial de vidrio se retiró del reactor y se centrifugó. La solución transparente se hidrolizó con NaOH, se diluyó con agua desionizada y se analizó mediante cromatografía iónica para determinar el rendimiento de ácido adípico. Las propiedades de los materiales de partida de negro de carbono y los resultados de la investigación de la reacción se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Rendimiento de ácido adípico (%)	Selectividad de ácido adípico (%)
Cabot Monarch 120	25	277	0,1	75	83

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Rendimiento de ácido adípico (%)	Selectividad de ácido adípico (%)
Cabot Monarch 280	30	176	0,1	81	91
Timcal Ensaco 250P	64	140	0,24	92	99
Cabot Monarch 570	102	138	0,3	87	97
Cabot Monarch 700	181	121	0,38	89	99
Cabot Vulcan XC72	224	161	0,43	86	99
Sid Richardson SC159	234	182	0,81	75	86

Ejemplo 20. Ensayo de catalizadores de materias extruidas de negro de carbono con Rh/Pt en un reactor de lecho fijo en cuanto a la hidroxidesoxigenación de ácido glucárico a ácido adípico

5 Las partículas de negro de carbono Cabot Vulcan XC72 usadas en este experimento fueron partículas con un tamaño de 150 a 300 µm desmenuzadas y tamizadas a partir de gránulos de material extruido preparado a partir del método descrito en los ejemplos anteriores. Las reacciones se realizaron en un tubo de circonio de 6,4 mm (de diámetro externo por 38 cm de longitud con flujo descendente a contracorriente de gas y líquido. Los lechos de catalizador fueron rellenados con vibración con gránulos de vidrio con un tamaño de 200 a 300 µm por la parte superior hasta una profundidad de aproximadamente 5 cm, y seguidamente con el catalizador (28 cm de profundidad en el lecho que contenía 1,09 g, 0,90% p de Rh + 2,1% p de Pt sobre partículas de negro de carbono, tamaño de partículas de 150 a 300 µm), seguidamente gránulos de vidrio con un tamaño de 200 a 300 µm por la parte inferior hasta una profundidad de aproximadamente 5 cm. Unos tapones de lana de cuarzo separaban el lecho de catalizador de los gránulos de vidrio.

15 El tubo de reactor relleno se afianzó a un calentador de bloques de aluminio equipado con un controlador PID. Los flujos de gas (hidrógeno comprimido) y líquido se regularon por medio de un controlador de masa de flujo una bomba de HPLC, respectivamente. La solución de sustrato contiene ácido D-glucárico-1,4:6,3-dilactona 0,80 M, HBr 0,40 M y agua 2,0 M en ácido acético. Un regulador de la presión posterior controlaba la presión del reactor, como se indica en la Tabla 21. La temperatura externa de la parte superior del reactor y de la mitad inferior del reactor se controlaron a 110° C y 160° C, respectivamente. El catalizador fue ensayado durante 350 horas de funcionamiento y mostró un rendimiento estable. La Tabla 21 describe las condiciones del reactor de lecho fijo y el rendimiento catalítico resultante.

Tabla 21

Ensayo	Temperatura del bloque del reactor / °C	Concentración de dilactona de ácido glucárico/	Presión del reactor / bares	Caudal del líquido / ml.min ⁻¹	Caudal de gas / ml. min ⁻¹ (STP)	Conversión de dilactona de ácido glucárico/ %	Rendimiento de ácido adípico / %
1	110/160	0,80	68,9	0,050	50	90	42

Ejemplo 21. Hidroxidesoxigenación de 1,2,6-hexanotriol a 1,6-hexanodiol

Las soluciones acuosas adecuadamente concentradas de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_x$ y $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ o PtONO_3 y $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{W}_3$ fueron añadidas a aproximadamente 50 mg de carbono en saco 250 g y se agitaron para impregnar los soportes. Las muestras se secaron en una estufa a 40° C durante una noche bajo aire estático y seguidamente se redujeron a 350° C bajo atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 3 horas. Los catalizadores finales tenían un contenido de metales de aproximadamente 4,09% p de Pt y 3,42% de W.

Estos catalizadores fueron ensayados en cuanto a la hidroxidesoxigenación de 1,2,6-hexanotriol usando el siguiente protocolo de ensayo de catalizadores. Se pesó catalizador (aproximadamente 10 mg) en un inserto de vial de vidrio y seguidamente se añadió una solución acuosa de 1,2,6-hexanotriol (200 µl de solución 0,8 M). El inserto de vial de vidrio se introdujo en un reactor y el reactor se cerró. La atmósfera en el reactor se sustituyó con hidrógeno y se presurizó a 4720 kPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó a 160° C y se mantuvo a la temperatura respectiva durante 150 minutos mientras los viales eran agitados. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y el reactor se enfrió a 40° C. Seguidamente la presión en el reactor se liberó lentamente. El inserto de vial de vidrio se retiró del reactor y se centrifugó. La solución se diluyó con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Precursor de Pt	Precursor de W	Rendimiento (%)	Selectividad (%)
Ensaco 250G	64	140	0.24	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$	27	64
Ensaco 250G	64	140	0.24	PtONO_3	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$	47	69

Ejemplo 22. Hidroxidesoxigenación de 1,2,6-hexanotriol a 1,6-hexanodiol

Se añadió una solución acuosa adecuadamente concentrada de metawolframato de amonio, $\text{H}_2\text{N}_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ a aproximadamente 500 mg de Ensaco 250G y se agitó para impregnar el soporte de negro de carbono. La muestra se trató térmicamente a 600° C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 5° C/ min. Se añadieron soluciones acuosas adecuadamente concentradas de $\text{Pt}(\text{NMe}_4)_2(\text{OH})_6$ a 500 mg de la muestra anterior y se agitó para impregnar los soportes de carbono. Las muestras se secaron en una estufa a 80° C durante una noche bajo aires estático y seguidamente se redujeron a 250° C bajo atmósfera de gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) durante 3 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 5° C/min. Los catalizadores finales tenían un contenido de metales de aproximadamente 4,5% p de Pt y 2% p de W.

Estos catalizadores fueron ensayados en cuanto a la hidroxidesoxigenación de 1,2,6-hexanotriol usando el siguiente protocolo de ensayo. Se pesó catalizador (aproximadamente 10 mg) en un inserto de vial de vidrio y seguidamente se añadió una solución acuosa de 1,2,6-hexanotriol (200 µl de solución 0,8 M). El inserto de vial de vidrio se introdujo en un reactor y el reactor se cerró. La atmósfera en el reactor se sustituyó con hidrógeno y se presurizó a 4720 kPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó a 160°C y se mantuvo a la temperatura respectiva durante 150 minutos mientras los viales eran agitados. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y el reactor se enfrió a 40° C. Seguidamente se liberó lentamente la presión en el reactor. El inserto de vial de vidrio se retiró del reactor y se centrifugó. La solución transparente se diluyó con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se muestran en la tabla 23.

Tabla 23

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Precursor de Pt	Precursor de W	Rendimiento (%)	Selectividad (%)
Ensaco 250G	64	140	0,24	Pt(NMe ₄) ₂ (OH) ₆	H ₂₆ N ₆ W ₁₂ O ₄₀	38	88

Ejemplo 23. Hidroxidesoxigenación de 1,2,6-hexanotriol a 1,6-hexanodiol

Se añadieron soluciones acuosas adecuadamente concentradas de metawolframato de amonio, H₂₆N₆W₁₂O₄₀ a aproximadamente 500 mg de materiales de negro de carbono y se agitó para impregnar los soportes de negro de carbono. Las muestras se trataron térmicamente a 200°C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 5° C/min. Se añadieron soluciones acuosas adecuadamente concentradas de Pt(NMe₄)₂(OH)₆ a aproximadamente 50 mg de las muestras anteriores y se agitó para impregnar los soportes de carbono. Las muestras se secaron en una estufa a 60° C bajo aire estático y seguidamente se redujeron a 350° C bajo atmósfera de gas de formación (5% de H₂ y 95% de N₂) durante 3 horas con una velocidad de elevación de la temperatura de 5° C/min. Los catalizadores finales tenían un contenido de metales de aproximadamente 5,7% p de Pt y 1,8% p de W.

Estos catalizadores fueron ensayados en cuanto a la hidroxidesoxigenación de 1,2,6-hexanotriol usando el siguiente protocolo de ensayo. Se pesó catalizador (aproximadamente 10 mg) en un inserto de vial de vidrio seguido de la adición de una solución acuosa de 1,2,6-hexanotriol (200 µl de solución 0,8 M). El inserto de vial de vidrio se introdujo en un reactor y el reactor se cerró. La atmósfera en el reactor se sustituyó con hidrógeno y se presurizó a 42720 kPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó a 160° C y se mantuvo a la temperatura respectiva durante 150 minutos mientras los viales eran agitados. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y el reactor se enfrió a 40°C. Seguidamente se liberó lentamente la presión en el reactor. El inserto de vial de vidrio se retiró del reactor y se centrifugó. La solución transparente se diluyó con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Precursor de Pt	Precursor de W	Rendimiento (%)	Selectividad (%)
Ensaco 250G	64	140	0,24	Pt(NMe ₄) ₂ (OH) ₆	H ₂₆ N ₆ W ₁₂ O ₄₀	52	71
Orion HiBlack 40B2	109	155	0,32	Pt(NMe ₄) ₂ (OH) ₆	H ₂₆ N ₆ W ₁₂ O ₄₀	28	68

Ejemplo 24. Experimentos en reactor discontinuo a pequeña escala en cuanto a la aminación de 1,6-hexanodiol para producir 1,6-hexametilenodiamina

Aminación del 1,6-hexanodiol para producir 1,6-hexametilenodiamina-detalles analíticos

Se determinó la composición del producto mediante análisis HPLC usando un sistema de cromatografía analítica doble Thermo Ultimate 3000. Se eluyeron hexametilenodiamina(HMDA), hexametilenoimina (HMI) y pentilamina con una fase óvil que consistía en H₂O/MeCN/TFA y se detectó usando un detector de aerosol cargado (CAD). Se eluyó 1,6-hexanodiol (HDO) con una fase móvil que consistía en H₂O/MeCN/TFA y se

detectó usando un detector del índice de refracción (RI). En ciertos ejemplos, se usó un patrón interno, N-metil-2-pirrolidona (NMP) en la alimentación del sustrato para corregir las variaciones en la concentración de los efluentes del producto debidas al desprendimiento gaseoso de NH_3 . Se eluyó NMP con una fase móvil que consistía en $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{TFA}$ y se detectó mediante UV a 210 nm. Todos los productos fueron cuantificados mediante comparación con patrones de calibración. La selectividad se expresa como el rendimiento de HMDA dividido por la suma de HMDA y pentilamina.

Experimento 1

Preparación de catalizadores con Ru en soporte

Se añadió una solución acuosa adecuadamente concentrada de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ a una agrupación de 96 viales de soportes de carbono que contenía 10 o 20 mg de soporte en cada vial. El volumen de la solución metálica se adaptó para igualarlo al volumen de poros del soporte. Cada muestra se agitó para impregnar el soporte. Las muestras se secaron en una estufa a 60° C durante 12 horas bajo una purga de aire seco. Los catalizadores se redujeron bajo gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2) a 250° C durante 3 horas usando una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/min. Los catalizadores finales estaban compuestos por dos por ciento en peso de rutenio.

Procedimiento de investigación del catalizador

Una solución de sustrato que consistía en 1,6-hexanodiol 0,7 M en NH_4OH acuoso concentrado se añadió a una agrupación de catalizadores preparada como se describió anteriormente. Los viales se cubrieron con una lámina agujerada, un tapete agujereado de silicona y una placa de difusión de gases inoxidable. El inserto del reactor se colocó en un recipiente a presión y se purgó 2 x con gas NH_3 . En el recipiente a presión se llevó a 689 kPa con gas NH_3 y seguidamente a 4688 kPa con N_2 a temperatura ambiente. El reactor se colocó en un agitador y se hizo girar a 800 rpm a 160° C. Después de 3 horas, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, se vació y se purgó con nitrógeno antes de ser abierto. Las muestras se diluyeron con agua, se mezclaron y seguidamente se centrifugaron para separar las partículas de catalizador. Se retiraron partes alícuotas de la materia sobrenadante y se diluyeron adicionalmente con ácido trifluoroacético acuoso diluido para un análisis mediante HPLC. Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 25

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro medio de poros (Å)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Cantidad de catalizador (mg)	Conversión de HDO (%)	Rendimiento de HMDA (%)	Rendimiento de pentilamina (%)	Selectividad
Asbury 5346R	80	145	0,28	10	79,8	16,5	0,0	99,8
Asbury 5346R	80	145	0,28	20	99,1	25,1	0,5	97,9
Ensaco 150G	47	136	0,17	10	80,8	16,4	0,1	99,5
Ensaco 150G	47	136	0,17	20	95,5	24,5	0,7	97,4
Ensaco 250G	64	140	0,24	10	78,6	16,3	0,0	100
Ensaco 250G	64	140	0,24	20	94,4	26,0	0,5	98,2
Ensaco 260G	63	104	0,18	10	74,7	15,4	0,0	100
Ensaco 260G	63	104	0,18	20	93,3	24,0	0,5	98,1
HP160	158	208	0,87	10	81,7	11,9	0,0	100
HP160	158	208	0,87	20	98,3	18,3	0,1	99,2
Orion HIBlack 50L	193	157	0,66	10	91,0	18,8	0,2	99,1
Orion HIBlack 50L	193	157	0,66	20	100	21,7	0,7	96,8
Sid Richardson SC159	234	182	0,81	10	90,3	14,7	0,0	100
Sid Richardson SC159	234	182	0,81	20	99,3	17,3	0,4	97,9
Sid Richardson SR155	146	222	0,87	10	93,2	19,5	0,1	99,5
Sid Richardson SR155	146	222	0,87	20	100	19,7	0,4	98,1

Experimento 2

Preparación de catalizadores con Ru/Re en soporte

Se añadieron soluciones acuosas adecuadamente concentradas de Ru(NO) (NO₃)₃ que contenían cantidades variables de HReO₄ a 0,15 g de soporte y se agitó para impregnar el soporte. El volumen de la solución metálica se adaptó para igualarlo al volumen de poros del soporte. Las muestras se secaron en una estufa a 60° C durante 3 horas bajo una purga de aire seco. Se pesaron cantidades de catalizador de 10-20 mg en viales de vidrio de una ordenación de una agrupación de 96 viales. Los catalizadores se redujeron bajo gas de formación (5% de H₂ y 95% de N₂) a 60° C durante 3 horas y seguidamente a 250° C durante 3 horas usando una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/min. Los catalizadores finales estaban compuestos por 4,04 por ciento en peso de rutenio que contenía diversos contenidos de rutenio de 0, 0,4, 0,7 y 1,9% p.

Procedimiento de investigación del catalizador

Se añadió una solución de sustrato que consistía en g de 1,6-hexanodiol 1,549 M en NH₄OH acuoso concentrado a una agrupación de catalizadores preparadas como se describió anteriormente. Los viales se taparon con una lámina agujereada de teflón, un tapete agujereado de silicona y una placa de difusión de gases de acero. El inserto del reactor se colocó en un recipiente a presión y se purgó 2x con gas NH₃. El recipiente a presión se llevó a 689 kPa con gas NH₃ y seguidamente a 4688 kPa con N₂ a temperatura ambiente. El reactor se colocó en un agitador y se hizo girar a 800 rpm a 160°C. Después de 3 horas, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, se vació y se purgó con nitrógeno antes de ser abierto. Las muestras se diluyeron con agua, se mezclaron y seguidamente se centrifugaron para separar partículas de catalizador. Se retiraron parte alícuotas de la materia sobrenadante y se diluyeron adicionalmente con ácido trifluoroacético acuoso diluido para un análisis mediante HPLC. Los resultados se indican a continuación en la Tabla 26.

Tabla 26. Hexanodiol a hexametenodiamina usando catalizadores HP-160 con Ru/Ri/carbono

Entrada	Cantidad de catalizador (mg)	Ru (% p)	Re (% p)	Conversión de HDO (%)	Rendimiento de HMDA (%)	Rendimiento de pentilamina (%)	HMDA / Pentilamina
1	20	4,04	0,0	95,8	20,2	1,4	14,5
2	20	4,04	0,4	98,7	23,2	1,3	18,1
3	20	4,04	0,7	99,4	23,4	1,0	23,3
4	20	4,04	1,9	97,4	20,3	0,4	51,8
5	10	4,04	0,0	79,5	14,4	0,6	26,1
6	10	4,04	0,4	90,4	20,1	0,7	27,9
7	10	4,04	0,7	92,6	20,7	0,6	35,8
8	10	4,04	1,9	78,3	11,5	0,0	

Experimento 3

Preparación de catalizadores con Ni/Ru en soporte en Ensaco 250G

Se añadieron soluciones acuosas adecuadamente concentradas que contenían $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y/o $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ mediante impregnación con humedad incipiente a aproximadamente 0,4 g de soporte de negro de carbono y se agitó para impregnar el soporte. El volumen de la solución metálica se adaptó para igualarlo al volumen de poros del soporte. Cada catalizador fue térmicamente tratado bajo N_2 en un horno de tubo a 60°C durante 12 horas y seguidamente a 300°C durante 3 horas usando una velocidad de elevación de la temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Se pesaron cantidades de catalizador de 15-25 mg en viales de vidrio de una agrupación de 96 viales. Los catalizadores se redujeron bajo gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2 a 450°C durante 3 horas usando una velocidad de elevación de la temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Los catalizadores fueron pasivados con 1% de O_2 en N_2 a temperatura ambiente antes de ser retirados del horno de tubo.

Procedimiento A de investigación de catalizadores

Se añadió una solución de sustrato que consistía en 1,6-hexanodiol 0,7 M en NH_4OH acuoso concentrado a una agrupación de catalizadores preparada como se describió anteriormente. Los viales se taparon con una lámina agujereada de teflón, un tapete agujereado de silicona y una placa de difusión de gases de acero. El inserto del reactor se colocó en un recipiente a presión y se purgó 2x con gas NH_3 . El recipiente a presión se llevó a 689 kPa con gas NH_3 y seguidamente a 4688 kPa con N_2 a temperatura ambiente. El reactor se colocó en un agitador y se hizo girar a 800 rpm a 160°C . Después de 3 horas, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, se vació y se purgó con nitrógeno antes de ser abierto. Las muestras se diluyeron con agua, se mezclaron y seguidamente se centrifugaron para separar partículas de catalizador. Se retiraron partes alícuotas de la materia sobrenadante y se diluyeron adicionalmente con ácido trifluoroacético acuoso diluido para un análisis mediante HPLC. Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 27.

Tabla 27

Entrada	Cantidad de catalizador (mg)	Ni (% p)	Ru (% p)	Conversión HDO (%)	Rendimiento de HMDA (%)	Rendimiento de pentilamina (%)	Selectividad
1	15	12	0	35,8	1,9	0,0	98,4
2	15	0	0,56	66,1	9,6	0,3	97,4
3	15	4	0,56	74,3	17,3	0,3	98,5
4	15	8	0,56	77,3	22,7	0,3	98,7
5	15	12	0,56	85,9	25,3	0,4	98,6
6	25	12	0	54,0	7,7	0,1	99,1
7	25	0	0,56	82,7	18,9	0,5	97,2
8	25	4	0,56	89,1	29,0	0,8	97,5
9	25	8	0,56	92,8	31,4	0,7	97,7
10	25	12	0,56	94,7	30,1	0,7	97,6

Procedimiento B de investigación de catalizadores

Se reactivaron catalizadores pasivados en agua bajo H_2 a $180^\circ C$ durante 3 horas. La mayor parte del agua se separó de cada catalizador, dejando atrás suficiente para que actuara como una capa protectora. Los catalizadores seguidamente fueron investigados como se describió anteriormente en el procedimiento A. Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 28.

5 Tabla 28

Entrada	Cantidad de catalizador (mg)	Ni (% p)	Ru (% p)	Conversión HDO (%)	Rendimiento de HMDA (%)	Rendimiento de pentilamina (%)	Selectividad
1	15	12	0	49,2	7,2	0,00	100,0
2	15	0	0,56	67,0	11,2	0,06	99,5
3	15	4	0,56	73,7	18,2	0,07	99,7
4	15	8	0,56	86,8	25,5	0,38	98,5
5	15	12	0,56	86,0	23,8	0,33	98,7
6	25	12	0	73,3	16,0	0,00	100,0
7	25	0	0,56	83,8	18,3	0,84	95,6
8	25	4	0,56	93,5	28,1	1,22	95,9
9	25	8	0,56	94,0	27,8	1,07	96,3
10	25	12	0,56	96,1	27,3	1,15	96,0

Experimentos en lecho fijo

Preparación de 2% p de Ru sobre Carbon Ensaco 250G

- 10 Un material extruido de carbono, preparado a partir de negro de carbono Ensaco 250G y aglutinante de hidrato de carbono, se desmenuzó y se dimensionó a $150-300\ \mu m$. Se añadió una solución acuosa adecuadamente concentrada de $Ru(NO)(NO_3)_3$ a 4,77 g del material extruido triturado y se agitó para impregnar el soporte. El volumen de la solución metálica se adaptó para igualarlo al volumen de poros del soporte. Las muestras se secaron en una estufa a $60^\circ C$ durante 12 horas bajo una purga de aire seco. El catalizador se redujo bajo gas de formación (5% de H_2 y 95% de N_2 a $250^\circ C$ durante 3 horas usando una
- 15 velocidad de elevación de la temperatura de $2^\circ C/min$. El catalizador se lavó con agua y se dimensionó nuevamente a $106-300\ \mu m$ para separar cualesquiera materiales finos que se hubieran podido generar durante la etapa de impregnación metálica.

Preparación de 10,5% p de Ni y 0,45 p de Ru sobre Carbon Ensaco 250G

- 20 Un material extruido de carbono, preparado a partir de negro de carbono Ensaco 250G y aglutinante de hidrato de carbono, se desmenuzó y se dimensionó a $106-300\ \mu m$. Se añadió una solución acuosa adecuadamente concentrada que contenía $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ru(NO)(NO_3)_3$ a 10 g de material extruido desmenuzado y se agitó para impregnar el soporte. El volumen de la solución metálica se adaptó para igualarlo al volumen de poros del soporte. El catalizador se secó en una estufa a $60^\circ C$ durante 12 horas

bajo una purga de aire seco y seguidamente se trató térmicamente bajo N₂ a 300° C durante 3 horas. El catalizador se redujo usando gas de formación (5% de H₂ y 95% de N₂) a 450° C durante 3 horas usando una velocidad de elevación de la temperatura de 2° C/min. Después de enfriar a temperatura ambiente, el catalizador fue pasivado con 1% de O₂ en N₂ a temperatura ambiente antes de ser retirarlo del horno de tubo.

5 El catalizador se lavó con agua y se dimensionó nuevamente a 106-300 µm para separar cualesquiera materias finas que se hubieran podido generar durante la etapa de impregnación metálica.

Catalizador de 2% de Ru sobre carbono

La reacción se realizó en un tubo de acero inoxidable 316 de 0,63 cm por 570 mm de longitud con una frita de acero inoxidable 316 de 2 µm en la parte inferior del lecho catalítico. El reactor se rellenó con vibración con 1 g de gránulos de SiC (90-120 µm) y seguidamente con 3 g de rutenio al 2% en peso catalizador Ensaco 250G de carbono (100-300 µm) y finalmente 2,5 g de gránulos de SiC en la parte superior. Se usó una capa de 0,63 cm de lana de vidrio entre cada capa. El tubo del reactor relleno se dispuso verticalmente en un calentador de bloques de aluminio equipado con un controlador PID. Se usó una bomba de HPLC para suministrar alimentación de líquido a la parte superior del reactor y se usó un regulador de presión posterior para controlar la presión del reactor. La reacción se realizó a 160° C. El material efluente de producto se recogió periódicamente para un análisis mediante HPLC. No se observó declive en la actividad catalítica después de 1650 h.

Se investigaron tres composiciones de alimentación diferentes a 160° C con una presión del reactor que variaba en el intervalo de 5516 a 6895 kPa. En todos los casos, se usó N-metil-2-pirrolidona (NMP) como patrón interno.

Alimentación 1: 1,6-hexanodiol 0,7 M y NMP 0,14 M en NH₄OH concentrado.

Alimentación 2: 1,6-hexanodiol 0,7 M, hexametilenimina 0,14 M y NMP 0,14 M en NH₄OH concentrado.

Alimentación 3: 1,6-hexanodiol 1,54 M, hexametilenimina 0,308 M y NMP 0,308 M en NH₄OH concentrado.

Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 29.

Catalizador de 10,5% p de Ni/0,45% p de Ru sobre carbono.

La reacción se realizó como se describió anteriormente para el catalizador de solamente de Ru. Se introdujo un total de 3 g de catalizador con Ni/Ru en el reactor y se reactivó a 180° C bajo H₂ antes de introducir la solución de alimentación. No se observó declive en la actividad catalítica después de 650 h. Los resultados se recogen a continuación en la Tabla 29.

Tabla 29

Catalizador	Fuente	Alimentación/velocidad (ml/mm)	Presión del reactor (bares)	Conversión de HDO (%)	Rendimiento de HMDA (%)	Rendimiento de HMI (%)	Rendimiento de pentilamina (%)	Selectividad
2% p de Ru	Alimentación 1	0,2	55,2	85	23	11	1,5	93,9
2% p de Ru	Alimentación 2	0,2	55,2	83	29	18	1,6	94,8
2% p de Ru	Alimentación 3	0,15	68,9	90	36	21	2,6	93,3
10,5% p de Ni/0,45% Ru	Alimentación 2	0,2	55,2	83	26	17	0,5	98,1

Cuando se introducen los elementos de la presente invención o la(s) realización(es) preferida(s) de la misma, los artículos “uno”, “una”, “el”, “la” y “dicho” o “dicha” está previsto que indiquen hay uno o más de los elementos. Las expresiones “que comprende”, “que incluye” y “que tiene” está previsto que sean inclusivas y significa que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos citados. Considerando lo que antecede, se observará que se consiguen los diversos objetos de la invención y se alcanzan otros resultados ventajosos.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición catalítica, comprendiendo el método:

- mezclar agua, negro de carbono y un aglutinante orgánico soluble en agua, en ausencia de un disolvente orgánico, para formar una mezcla de negro de carbono, de forma que el aglutinante comprende: (i) un
5 sacárido seleccionado entre el grupo que consiste en un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido o cualquier combinación de los mismos y (ii) un hidrato de carbono polímero, de forma que el contenido de agua de la mezcla de negro de carbono es de 5% p a 70% p, el contenido de negro de carbono de la mezcla de negro de carbono es de al menos 35% p sobre una base en peso seco y el contenido de aglutinante de la
10 mezcla de negro de carbono es de al menos 10% sobre una base en peso seco, y de forma que el aglutinante se considera que es soluble en agua si la solubilidad a 50°C es de al menos aproximadamente 1% p;

formar la mezcla de negro de carbono para producir un material compuesto de negro de carbono conformado;

- calentar el material compuesto del negro de carbono conformado a una temperatura de 300°C a 800°C para
15 carbonizar el aglutinante hasta un estado insoluble en agua y producir un producto de carbono poroso conformado; y

depositar un componente catalíticamente activo o un precursor del mismo, que comprende un metal noble, sobre el producto de carbono poroso conformado para producir la composición catalítica.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la relación en peso del aglutinante respecto al negro de carbono en la mezcla de negro de carbono es de 1:4 a 1:1.

- 20 3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el metal noble se selecciona entre el grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, platino y sus combinaciones.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de negro de carbono de la mezcla de negro de carbono es de 35% p a 80% p y/o la concentración del aglutinante en la mezcla de negro de carbono es de 10% p a 50% p sobre una base en peso seco.

- 25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el aglutinante comprende un monosacárido seleccionado entre el grupo que consiste en glucosa, fructosa, un hidrato de las mismas, un jarabe de las mismas y sus combinaciones.

- 30 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el hidrato de carbono polímero comprende un compuesto celulósico seleccionado entre el grupo que consiste en metilcelulosa, etilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa y sus mezclas.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aglutinante comprende un sacárido seleccionado entre el grupo que consiste en glucosa, fructosa o un hidrato de las mismas y un hidrato de carbono polímero seleccionado entre el grupo que consiste en hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y almidón.

- 35 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el negro de carbono tiene un área superficial específica BET de 20 m²/g a 500 m²/g.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el negro de carbono tiene un diámetro medio de poros de 5 nm a 100 nm, al ser medido mediante el método BJH.

- 40 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el negro de carbono tiene un volumen de poros específico de 0,1 cm³/g a 1 cm³/g, al ser medido mediante el método BJH.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material compuesto de carbono poroso conformado se forma extruyendo la mezcla de negro de carbono.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la mezcla de negro de carbono se forma bajo una presión de 100 kPa (1 bar) a 10.000 kPa (100 bares).

5 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el metal noble comprende platino.

FIG. 1

Análisis de sección transversal de un catalizador de extruido de negro de carbono de 1,5 mm

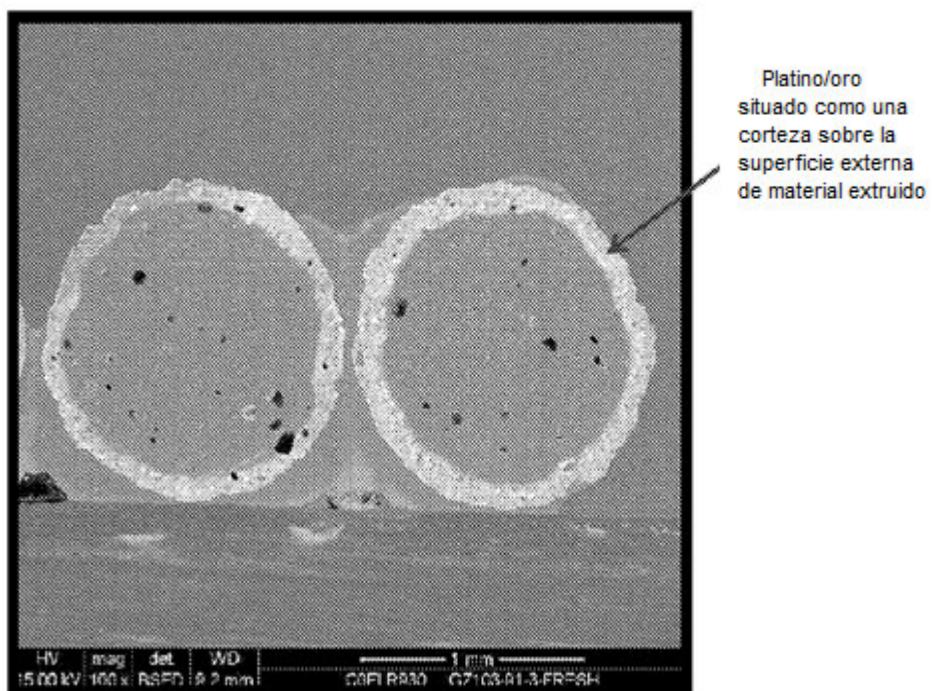


FIG. 2

Análisis de sección transversal de un catalizador de extruido de negro de carbono de 1,5 mm

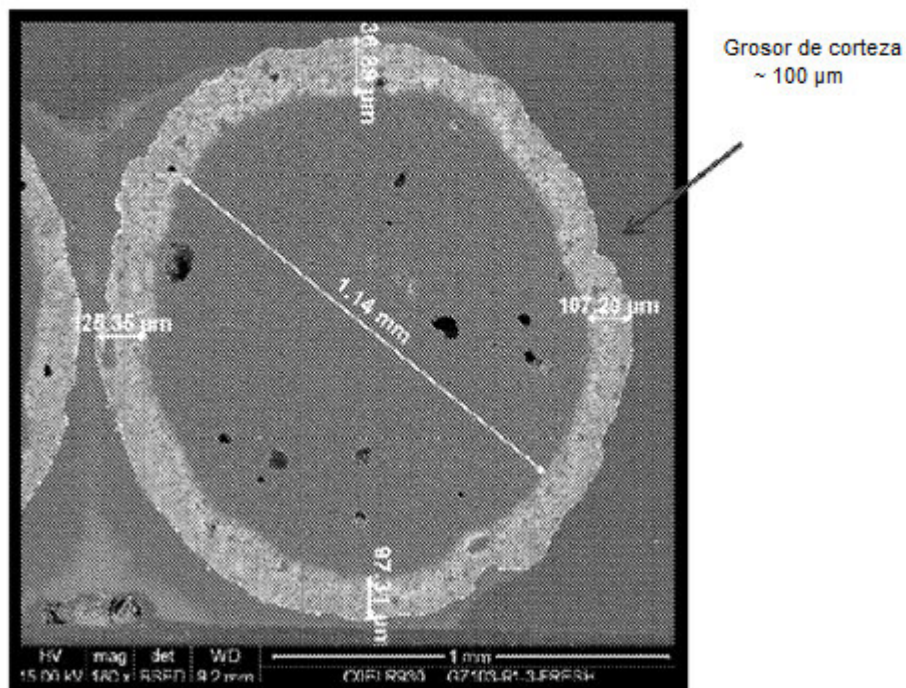


FIG. 3

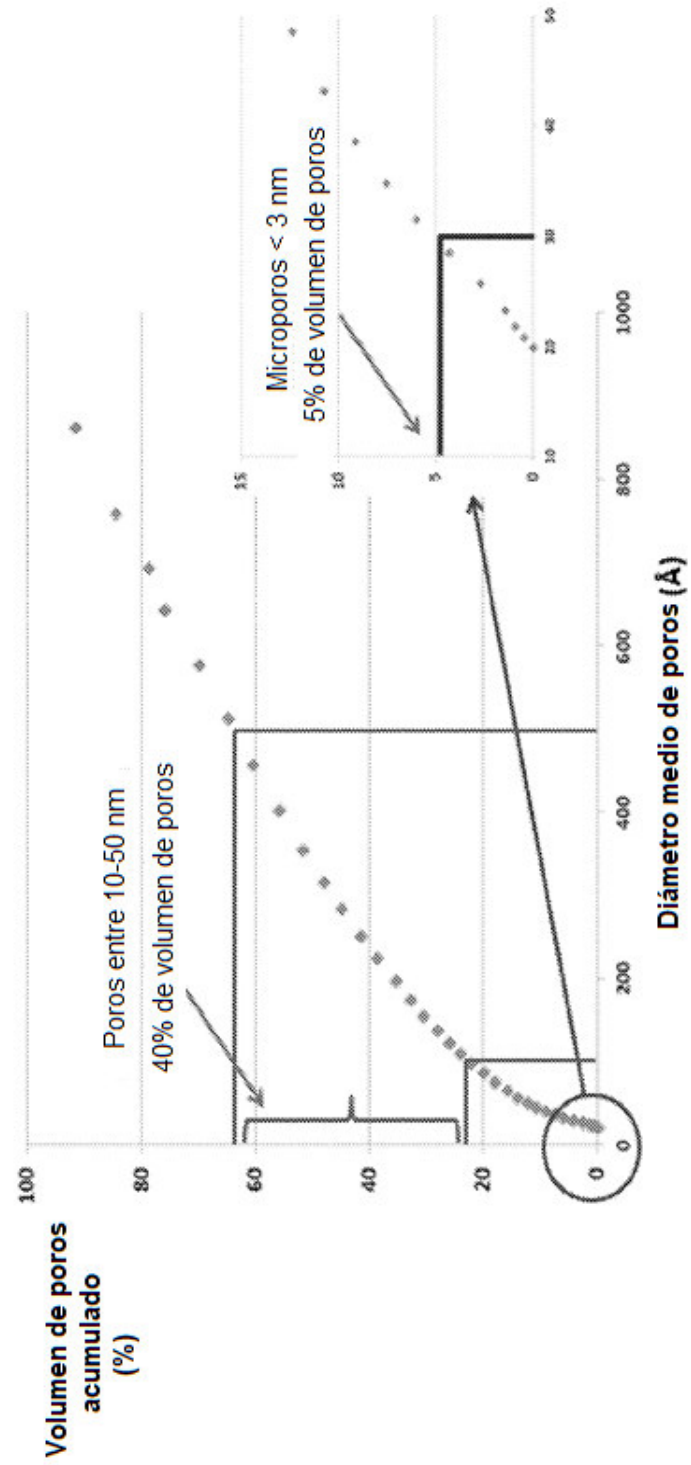


FIG. 4

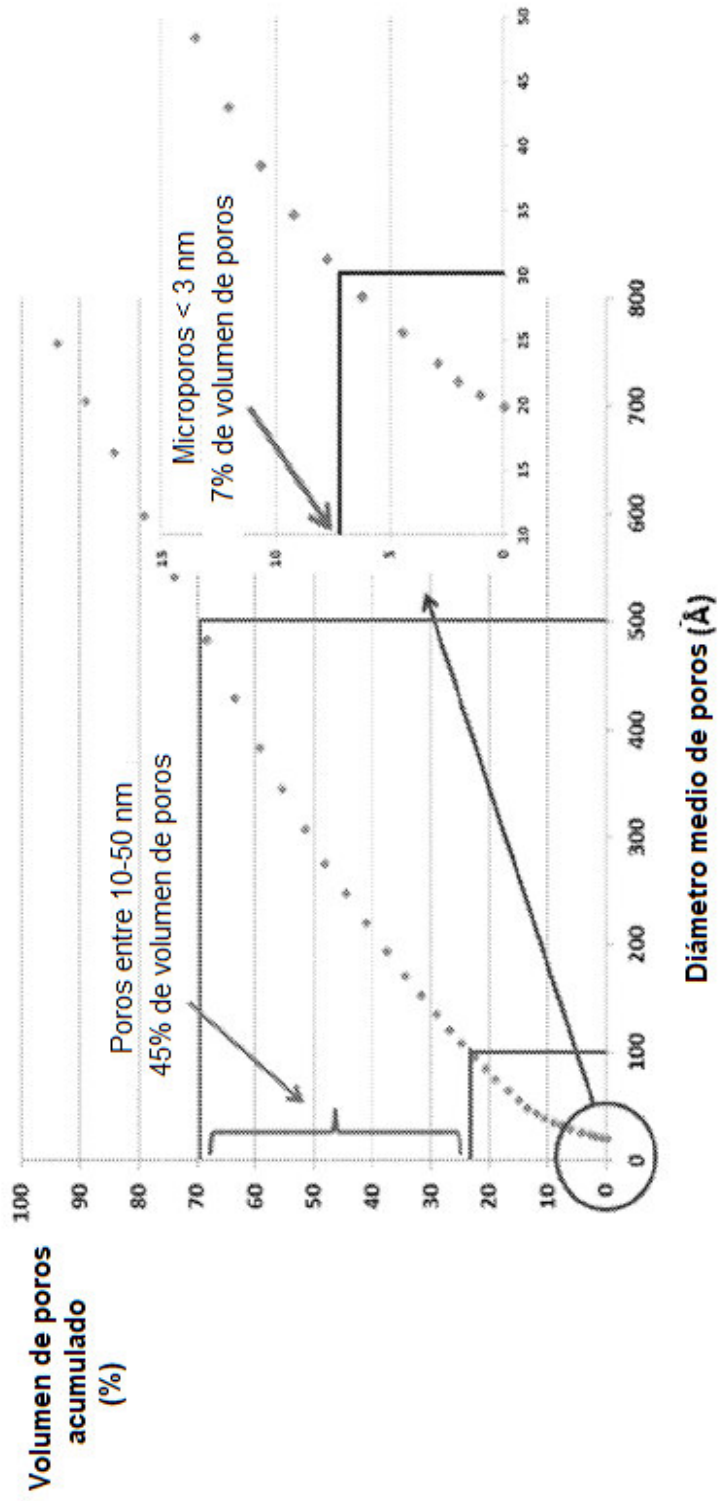


FIG. 5

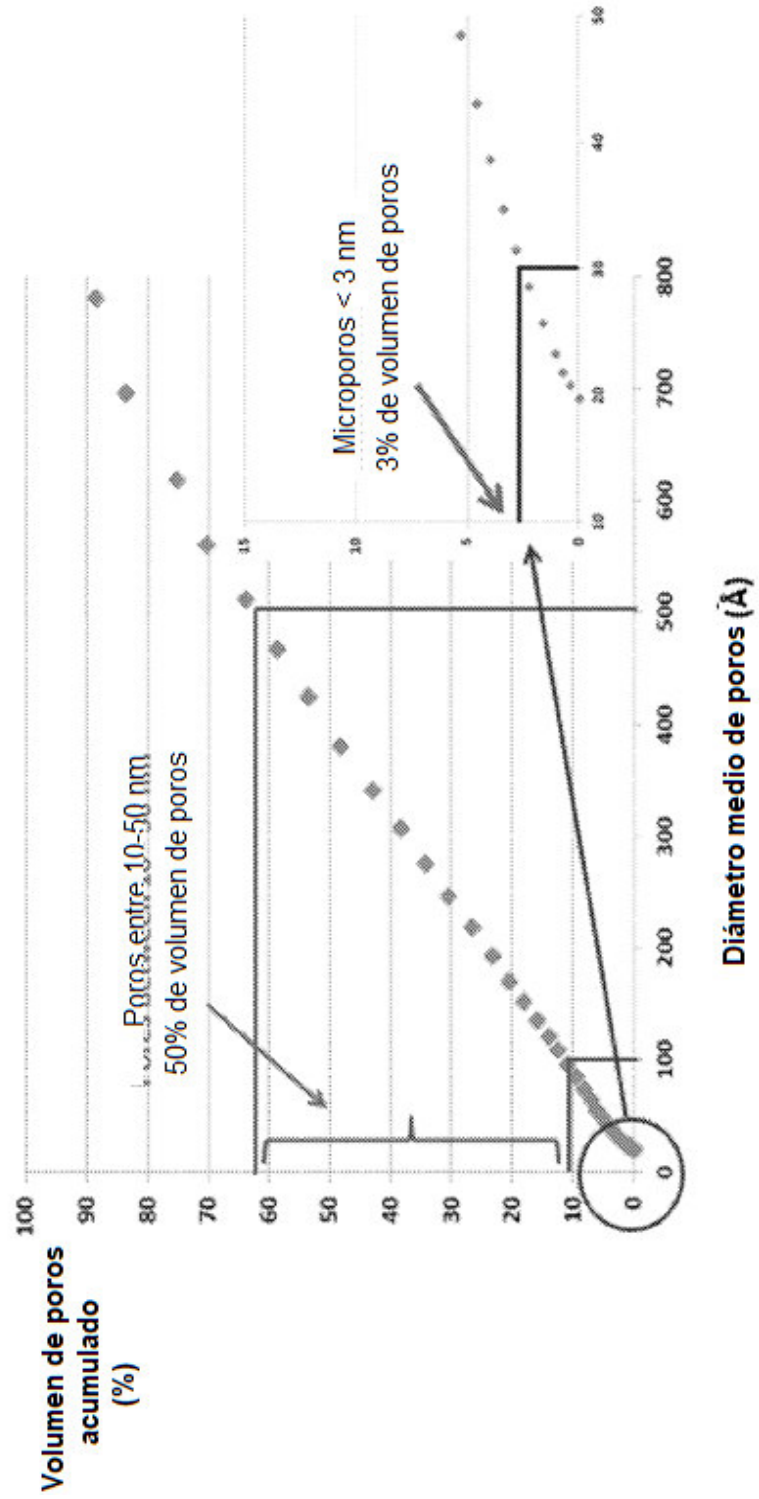


FIG. 6

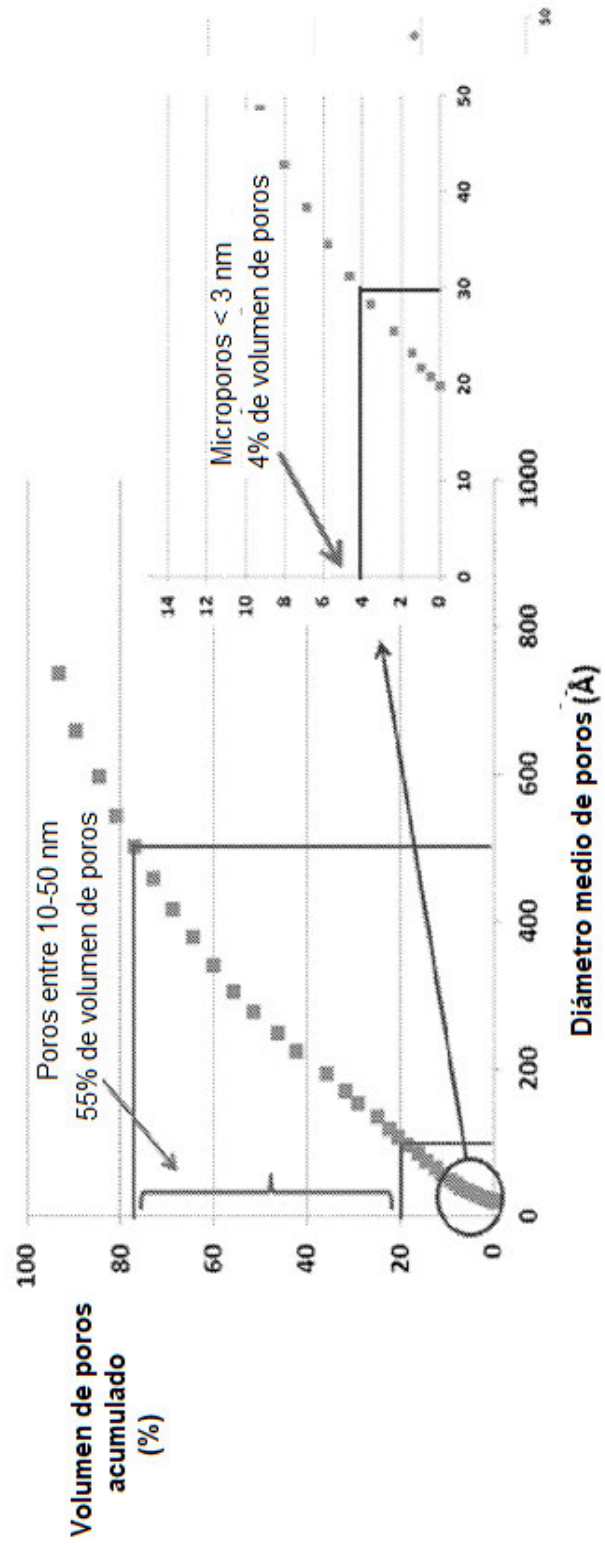


FIG. 7

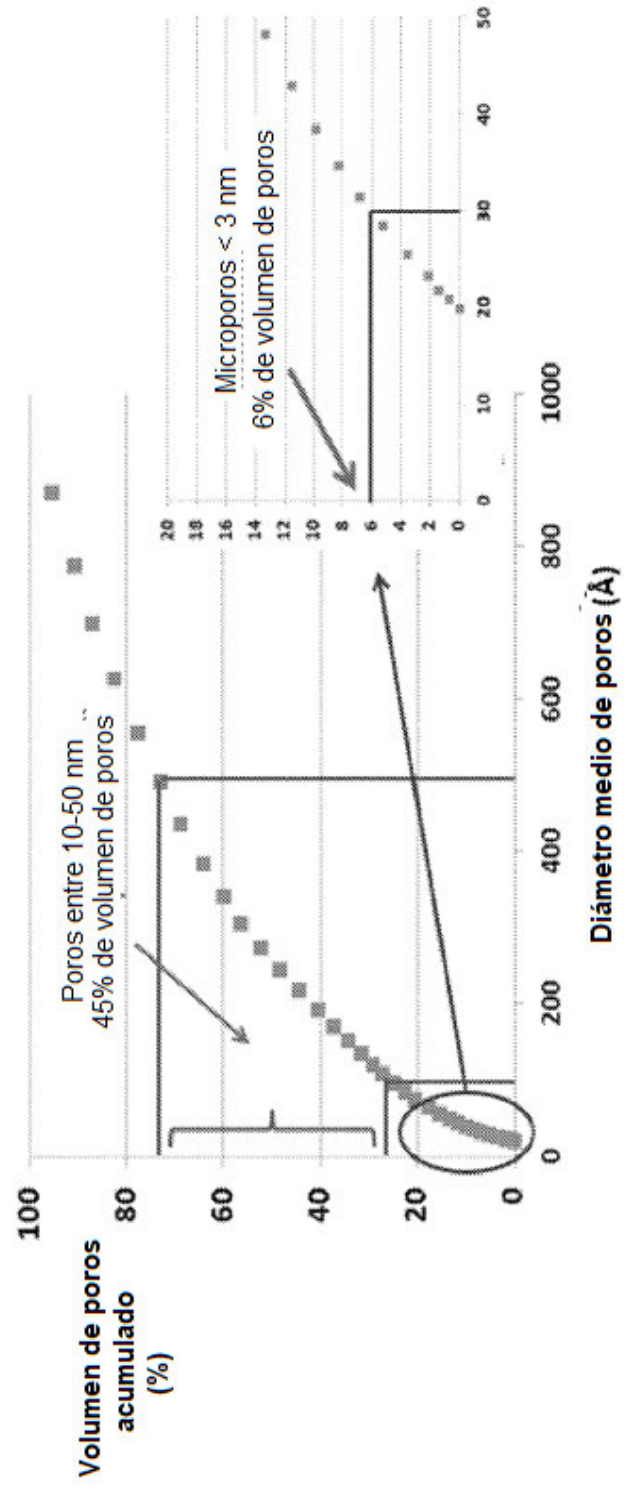


FIG. 8

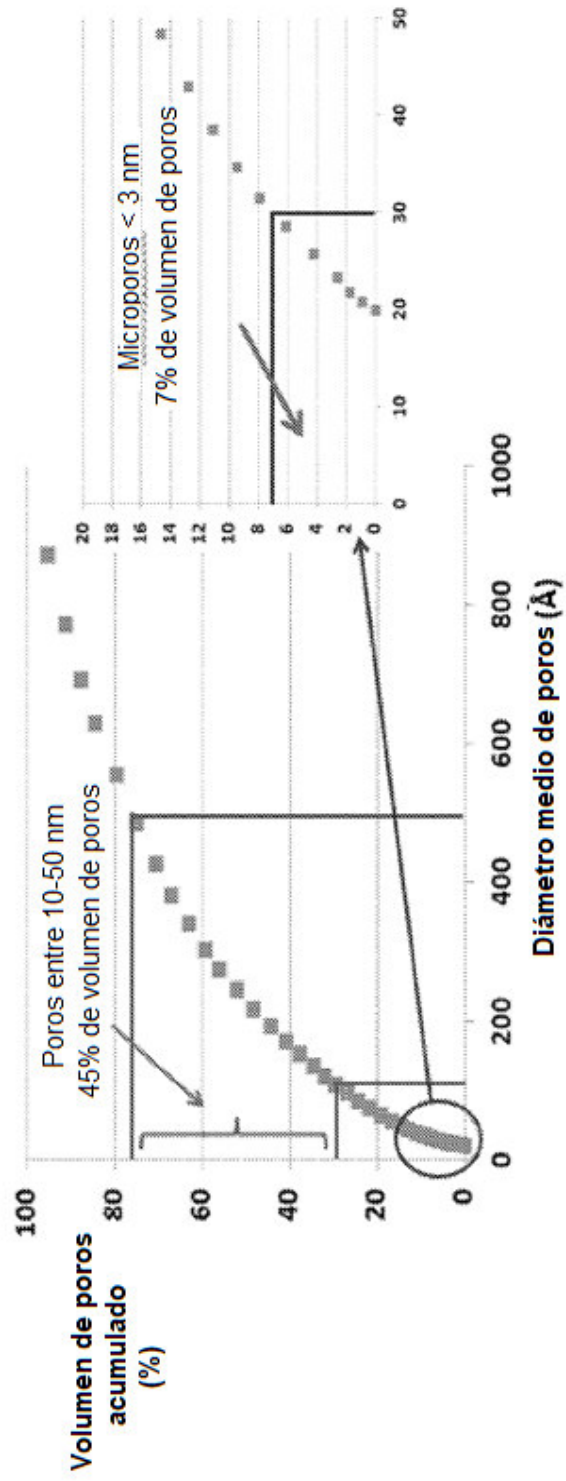


FIG. 9

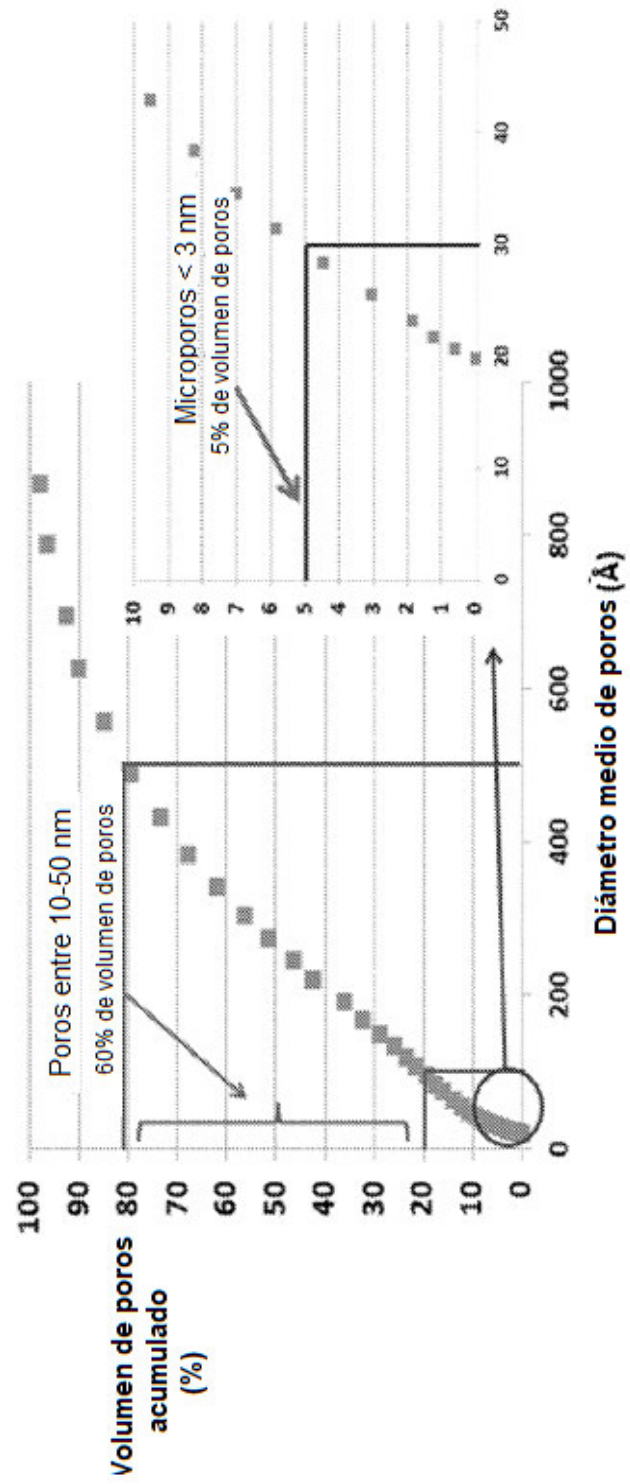


FIG. 10

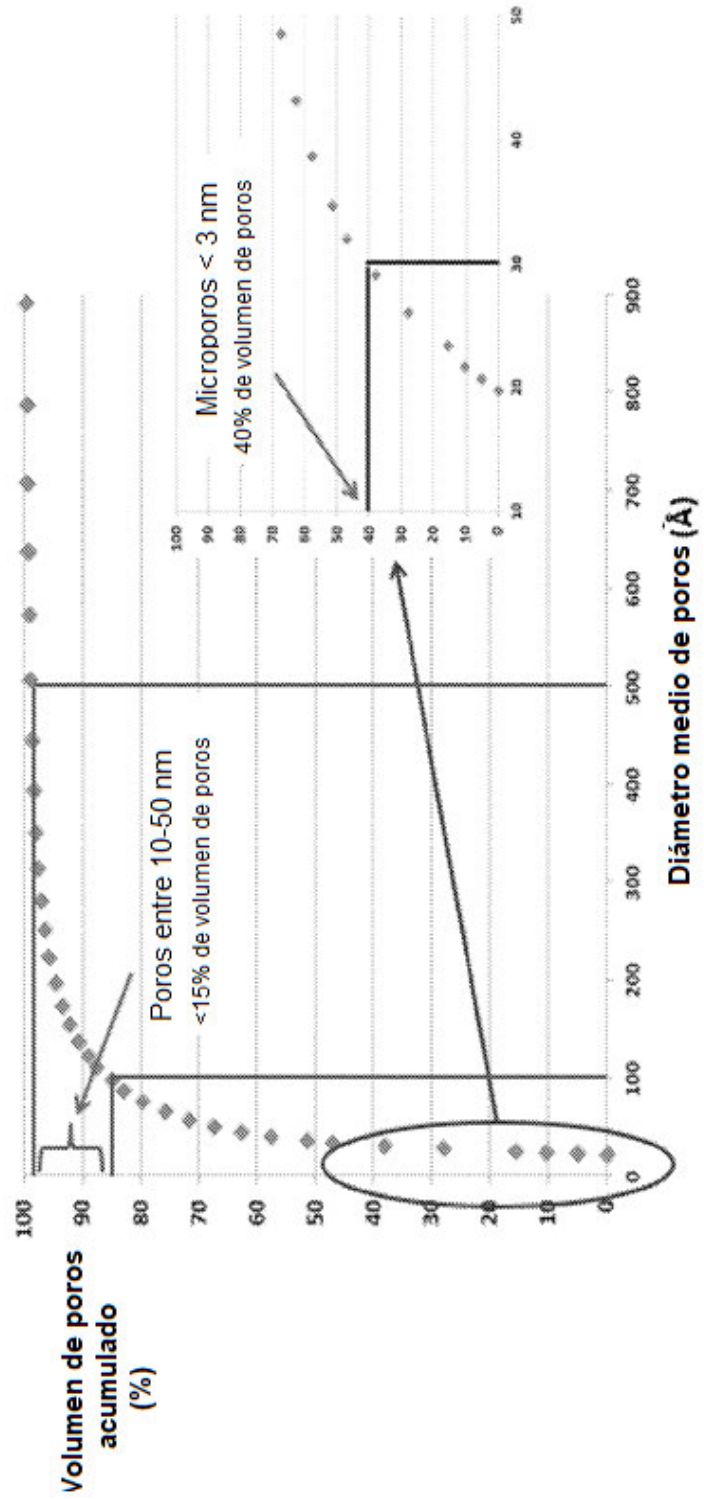


FIG. 11

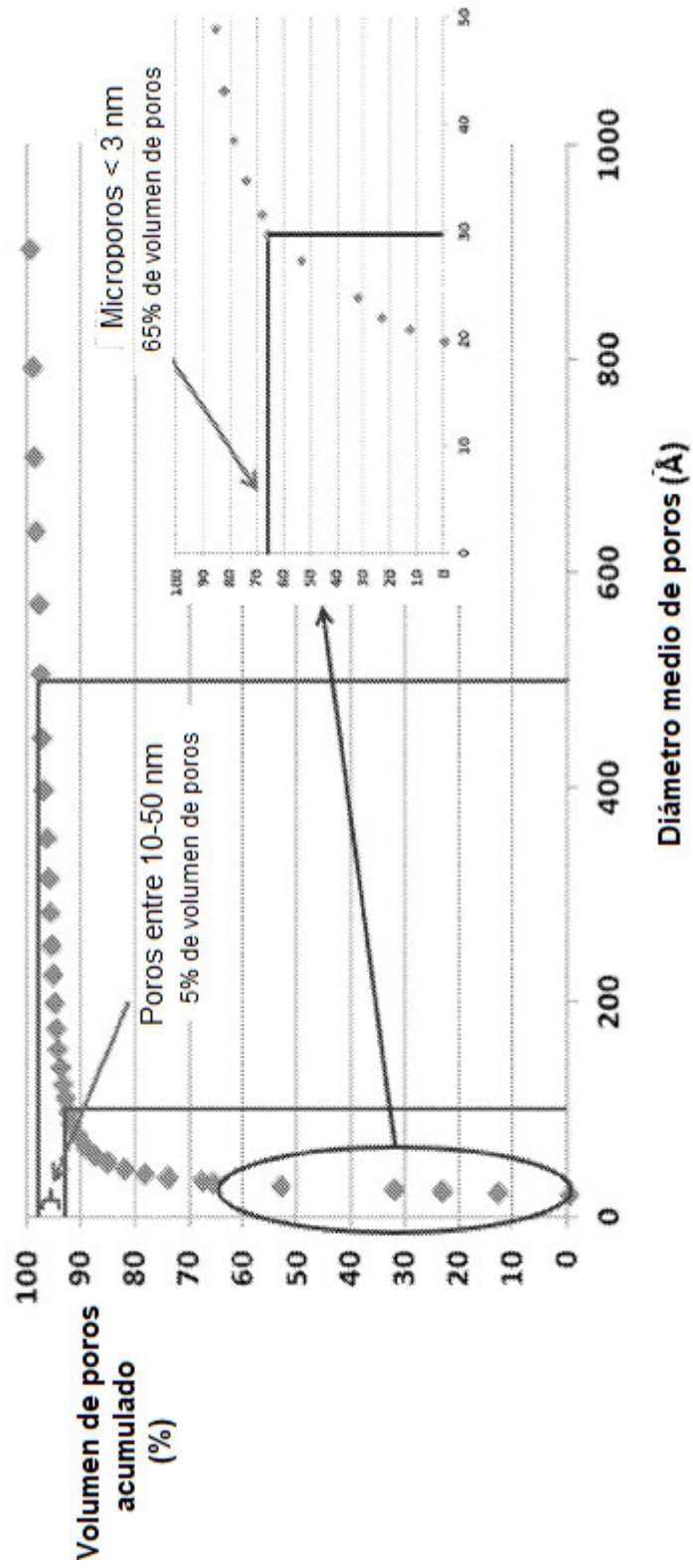


FIG. 12

