

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 961 389**

(51) Int. Cl.:

C07C 51/41	(2006.01)	C07C 51/235	(2006.01)
C07C 51/377	(2006.01)	C08G 63/16	(2006.01)
C07C 55/14	(2006.01)	C08G 69/26	(2006.01)
C07C 253/00	(2006.01)	C08G 69/14	(2006.01)
C07C 255/04	(2006.01)	C08G 69/36	(2006.01)
C07C 209/00	(2006.01)		
C07C 211/12	(2006.01)		
C07D 309/30	(2006.01)		
C07D 201/08	(2006.01)		
C07D 223/10	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 21160064 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2023 EP 3848347**

(54) Título: **Producción de ácido glucárico y derivados a partir de glucosa**

(30) Prioridad:

13.06.2009 US 26841409 P
05.03.2010 US 31119010 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BOUSSIE, THOMAS R.;
DIAS, ERIC L.;
FRESCO, ZACHARY M.;
MURPHY, VINCENT J.;
SHOEMAKER, JAMES;
ARCHER, RAYMOND y
JIANG, HONG

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 961 389 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

Producción de ácido glucárico y derivados a partir de glucosa

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a procedimientos para la conversión quimiocatalítica de una fuente de glucosa en ácido glucárico o una lactona del mismo.

10 Antecedentes de la invención

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

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

20

Uno de los principales retos para convertir recursos biorrenovables, tales como hidratos de carbono (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa), en productos químicos básicos y especializados actuales es la retirada selectiva de átomos de oxígeno del hidrato de carbono. Se conocen enfoques para convertir enlaces sencillos carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno. Véase, por ejemplo: patente estadounidense n.^º 5.516.960; publicación de solicitud de patente estadounidense US2007/0215484 y patente japonesa n.^º 78.144.506. Cada uno de estos enfoques conocidos presenta diversas limitaciones y se cree que, actualmente, ninguno de estos métodos se usa a nivel industrial para la fabricación de productos químicos especializados o industriales.

25 Por tanto, sigue existiendo la necesidad de nuevos métodos a escala industrial para la conversión selectiva y comercialmente significativa de enlaces sencillos carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno, especialmente cuando se aplican en conexión con la producción de productos químicos a partir de sustratos polihidroxilados (por ejemplo, ácido glucárico) y, especialmente, para la producción de productos químicos a partir de materiales biorrenovables polihidroxilados (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa) para dar productos químicos intermedios importantes, tales como ácido adípico. BESSON, M.; FLECHE, G.; FUERTES, P.; GALLEZOT, P.; LAHMER, F., "Oxidation of glucose and gluconate on Pt, Pt Bi, and Pt Au catalysts", RECUIEL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS, (1996), vol. 115, n.^º 4 resume que se oxidaron disoluciones acuosas de glucosa y gluconato con aire en catalizadores de platino soportados sobre carbón activo; algunos catalizadores se potenciaron con bismuto u oro. ABBADI, A.; VAN BEKKUM, H., "Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, (1995), vol. 97 resume el efecto del pH sobre la oxidación heterogénea selectiva catalizada por Pt de D-glucosa para dar ácido D-glucónico.

30

55 Sumario de la invención

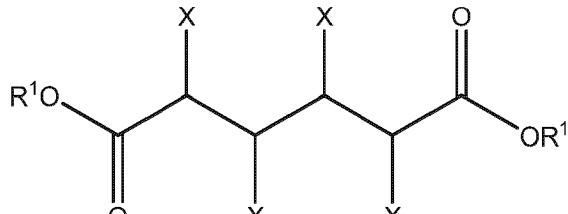
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ácido glucárico o una lactona del mismo, comprendiendo el procedimiento: hacer reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación heterogéneo que comprende Pt para convertir al menos una parte de la glucosa en ácido glucárico o una lactona del mismo, en el que el pH de la mezcla de reacción es inferior a 7, en el que la reacción se lleva a cabo en ausencia sustancial de base añadida, en el que la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de desde 70 °C hasta 150 °C y a una presión parcial de oxígeno que es de al menos 60 psia (414 kPa), y en el que el catalizador de oxidación heterogéneo comprende un soporte de catalizador seleccionado del grupo que consiste en carbono, alúmina, sílice, titania, zirconia y zeolita.

60 En el presente documento también se describen procedimientos para preparar un producto de ácido adípico a

partir de materiales biorrenovables polihidroxilados.

Tal como se describe en el presente documento, el procedimiento para preparar un producto de ácido adípico comprende hacer reaccionar, en presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación y una fuente de halógeno,

- 5 un sustrato de hidrodesoxigenación e hidrógeno para convertir al menos una parte del sustrato de hidrodesoxigenación en un producto de ácido adípico, en el que el sustrato de hidrodesoxigenación comprende un compuesto de fórmula I



10

en la que X es independientemente hidroxilo, oxo, halo, aciloxilo o hidrógeno, siempre que al menos una X no sea hidrógeno, y R¹ es independientemente un ion formador de sal, hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; o una monolactona o dilactona del mismo.

15

Tal como se describe en el presente documento, el procedimiento para preparar un producto de ácido adípico comprende convertir al menos una parte de una fuente de glucosa en un sustrato de hidrodesoxigenación, que comprende ácido glucárico o un derivado del mismo, y convertir al menos una parte del ácido glucárico o derivado en un producto de ácido adípico.

20

El procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar glucosa con una fuente de oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación y en ausencia sustancial de base añadida tal como se define en la reivindicación 1.

25

En el presente documento también se describen procedimientos para preparar ácido glucárico haciendo reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación, en los que al menos una parte de la glucosa se solubiliza con un ácido carboxílico débil, preferiblemente ácido acético.

30

En el presente documento también se describen procedimientos para la preparación de productos químicos industriales, tales como adiponitrilo, hexametilendiamina, caprolactama, caprolactona, 1,6-hexanodiol, ésteres de adipato, poliamidas (por ejemplo, nailon) y poliésteres, a partir de un producto de ácido adípico obtenido a partir de procedimientos para la conversión quimiocatalítica de una fuente de glucosa, que puede incluir, por ejemplo, la hidrodesoxigenación catalítica de ácido glucárico o derivados del mismo.

35

En el presente documento también se describen productos de ácido adípico, poliamidas, poliésteres y caprolactama producidos, al menos en parte, a partir de un producto de ácido adípico producido mediante la hidrodesoxigenación de un sustrato de hidrodesoxigenación, y, más particularmente, a partir de ácido glucárico o un derivado del mismo.

40

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

Descripción de las realizaciones preferidas

45

La presente invención se refiere a procedimientos para la producción catalítica de ácido glucárico a partir de glucosa. El procedimiento comprende: hacer reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación heterogéneo que comprende Pt para convertir al menos una parte de la glucosa, tal como al menos el 50 % de la glucosa, en ácido glucárico o una lactona del mismo, en el que el pH de la mezcla de reacción es inferior a 7, en el que la reacción se lleva a cabo en ausencia sustancial de base añadida, en el que la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de desde 70 °C hasta 150 °C y a una presión parcial de oxígeno que es de al menos 60 psia (414 kPa), y en el que el catalizador de oxidación heterogéneo comprende un soporte de catalizador seleccionado del grupo que consiste en carbono, alúmina, sílice, titania, zirconia y zeolita.

50

Llevar a cabo la reacción de oxidación en ausencia sustancial de base añadida facilita la recuperación del producto y mejora la economía del procedimiento. Además, esta reacción puede llevarse a cabo en presencia de un ácido carboxílico débil, tal como ácido acético, en el que se solubiliza al menos una parte de la glucosa. Además, los catalizadores de oxidación y/o las condiciones de reacción de oxidación preferidos proporcionan rendimientos de ácido glucárico superiores al 60 %, y hasta el 65 % o más.

Tal como se describe en el presente documento, un producto de ácido adípico preparado según los procedimientos puede convertirse, según los procedimientos conocidos en la técnica, en diversos otros productos químicos significativos a nivel industrial, incluyendo, por ejemplo, adiponitrilo, caprolactama, caprolactona, hexametilendiamina, 1,6-hexanodiol, ésteres de adipato, poliamidas (por ejemplo, nailon) o poliésteres. Por tanto, pueden prepararse adiponitrilo, caprolactama, caprolactona, hexametilendiamina, 1,6-hexanodiol, ésteres de adipato, poliamidas (por ejemplo, nailon) y poliésteres a partir de glucosa derivada de fuentes biorrenovables.

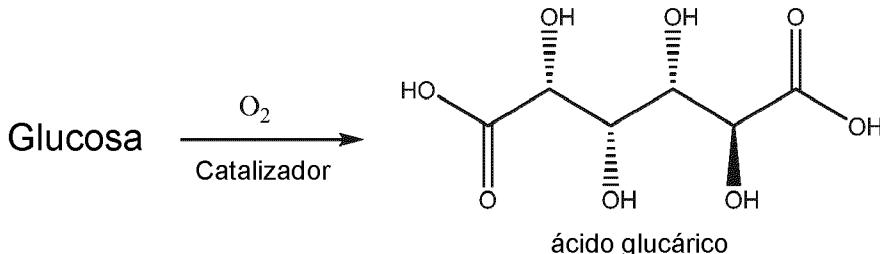
I. Materias primas

La glucosa puede obtenerse a partir de diversas fuentes que contienen hidratos de carbono, incluyendo fuentes biorrenovables convencionales, tales como grano de maíz, trigo, patata, mandioca y arroz, así como fuentes alternativas, tales como energía cultivos, biomasa vegetal, residuos agrícolas, residuos forestales, residuos del procesado del azúcar y residuos de domésticos de origen vegetal. Más generalmente, las fuentes biorrenovables que pueden usarse según la presente invención incluyen cualquier materia orgánica renovable que incluya una fuente de hidratos de carbono, tales como, por ejemplo, pasto, miscanto, árboles (madera dura y madera blanda), vegetación y residuos de cultivos (por ejemplo, bagazo y rastrojo de maíz). Otras fuentes pueden incluir, por ejemplo, materiales de residuo (por ejemplo, papel usado, residuos vegetales, residuos municipales, etc.). Los hidratos de carbono, tales como la glucosa, pueden aislarse de materiales biorrenovables usando métodos que se conocen en la técnica. Véase, por ejemplo, Centi y van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley-VCH, Weinheim 2007; Kamm, Gruber y Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim 2006; Shang-Tian Yang, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources New Technologies and Applications*, Elsevier B.V. 2007; Furia, *Starch in the Food Industry*, capítulo 8, *CRC Handbook of Food Additives*, 2^a edición, CRC Press, 1973. Véanse también los capítulos dedicados a Starch, Sugar and Syrups within *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5^a edición, John Wiley and Sons 2001. Además, en la técnica se conocen procedimientos para convertir almidón en glucosa, véase, por ejemplo, Schenck, "Glucose and Glucose containing Syrups" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH 2009. Además, en la técnica se conocen métodos para convertir celulosa en glucosa, véase, por ejemplo, Centi y van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley-VCH, Weinheim 2007; Kamm, Gruber y Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim 2006; Shang-Tian Yang, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources New Technologies and Applications*, Elsevier B.V. 2007.

II. Preparación de ácido glucárico

Según la presente invención, la glucosa se convierte en, por ejemplo, ácido glucárico.

Los solicitantes han descubierto que la glucosa puede convertirse en ácido glucárico con alto rendimiento haciendo reaccionar glucosa con oxígeno (tal como se usa en el presente documento, el oxígeno puede suministrarse a la reacción como aire, aire enriquecido en oxígeno, oxígeno solo u oxígeno con otros constituyentes sustancialmente inertes para la reacción) en presencia de un catalizador de oxidación heterogéneo que comprende Pt y en ausencia de base añadida según la siguiente reacción:



Sorprendentemente, llevar a cabo la reacción de oxidación en ausencia de base añadida y según las condiciones de reacción establecidas en el presente documento no conduce a efectos significativos de envenenamiento del catalizador y se mantiene la selectividad de oxidación del catalizador. De hecho, la selectividad catalítica puede mantenerse para lograr un rendimiento de ácido glucárico superior al 50 %, incluso al 60 % y, en algunos casos, lograr rendimientos superiores al 65 % o más altos. La ausencia de base añadida facilita ventajosamente la separación y el aislamiento del ácido glucárico, proporcionando de ese modo un procedimiento que es más susceptible de aplicación industrial, y mejora la economía global del procedimiento eliminando un constituyente de reacción. La "ausencia de base añadida", tal como se usa en el presente documento, significa que la base, si está presente (por ejemplo, como constituyente de una materia prima), está presente en una concentración que no tiene esencialmente ningún efecto sobre la eficacia de la reacción; es decir, la reacción de oxidación se lleva a cabo esencialmente libre de base añadida. También se ha descubierto que esta reacción de oxidación también puede llevarse a cabo en presencia de un ácido carboxílico débil, tal como ácido acético, en el que la glucosa es soluble. El término "ácido carboxílico débil", tal como se usa en el presente documento, significa cualquier ácido

carboxílico no sustituido o sustituido que tiene un pKa de al menos aproximadamente 3,5, más preferiblemente de al menos aproximadamente 4,5 y, más particularmente, se selecciona de ácidos no sustituidos, tales como ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico, o mezclas de los mismos.

- 5 Además, se ha descubierto que llevar a cabo la reacción de oxidación a presiones parciales de oxígeno aumentadas y/o temperaturas de la mezcla de reacción de oxidación mayores tiende a aumentar el rendimiento de ácido glucárico cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia sustancial de base añadida.
- 10 En estas y diversas otras realizaciones, el pH inicial de la mezcla de reacción no es superior a aproximadamente 7 y normalmente es inferior a 7, tal como, por ejemplo, 6 o menos, cuando se usa un ácido carboxílico débil para solubilizar al menos una parte de la glucosa. Según la presente invención, el pH inicial de la mezcla de reacción es el pH de la mezcla de reacción antes del contacto con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación. Se espera que el pH de la mezcla de reacción después del contacto con oxígeno varíe a medida que avanza la reacción. Se cree que, a medida que aumente la concentración del ácido glucárico (a medida que avanza la reacción), el pH disminuirá a partir del pH inicial.

Otra ventaja de la presente invención es la ausencia esencial de nitrógeno como constituyente de reacción activo. Normalmente, el nitrógeno se emplea en procedimientos conocidos como agente oxidante, tal como en forma de nitrato, en muchos casos como ácido nítrico. El uso de nitrógeno en una forma en la que sea un constituyente de reacción activo, tal como nitrato o ácido nítrico, da como resultado la necesidad de una tecnología de reducción de NO_x y una tecnología de regeneración de ácido, añadiendo ambas un coste significativo a la producción de ácido glucárico a partir de estos procedimientos, además de proporcionar un entorno corrosivo que puede afectar de manera perjudicial a los equipos usados para llevar a cabo el procedimiento. En cambio, por ejemplo, en el caso de usar aire o aire enriquecido en oxígeno en la reacción de oxidación de la presente invención como fuente de oxígeno, el nitrógeno es esencialmente un constituyente inactivo o inerte. Por tanto, por ejemplo, según la presente invención, una reacción de oxidación que emplea aire o aire enriquecido en oxígeno es una reacción llevada a cabo esencialmente libre de nitrógeno en una forma en la que sería un constituyente de reacción activo.

30 La temperatura de la mezcla de reacción de oxidación es de desde 70 °C hasta 150 °C, desde 70 °C hasta 140 °C o desde 80 °C hasta 120 °C.

La presión parcial de oxígeno es de al menos 60 psia (414 kPa). En diversas realizaciones, la presión parcial de oxígeno es de hasta aproximadamente 1000 psia (6895 kPa), o más normalmente está en el intervalo de desde aproximadamente 15 psia (104 kPa) hasta aproximadamente 500 psia (3447 kPa).

40 La reacción de oxidación puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente para la glucosa. Los disolventes adecuados para la reacción de oxidación incluyen agua y ácidos carboxílicos débiles, tales como ácido acético. La utilización de ácido carboxílico débil como disolvente añade un coste al procedimiento, cuyo coste, como cuestión práctica, debe equilibrarse frente a cualquier beneficio derivado del uso del mismo. Por tanto, los disolventes adecuados para la presente invención incluyen agua, mezclas de agua y ácido carboxílico débil, o ácido carboxílico débil.

45 La reacción de oxidación puede llevarse a cabo en un diseño de reactor discontinuo, semicontinuo o continuo usando reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores en fase de suspensión, reactores de lecho móvil o cualquier otro diseño que permita reacciones catalíticas heterogéneas. Los ejemplos de reactores pueden observarse en *Chemical Process Equipment - Selection and Design*, Couper *et al.*, Elsevier 1990. Cabe señalar que la glucosa, el oxígeno, cualquier disolvente y el catalizador de oxidación pueden introducirse en un reactor adecuado por separado o en diversas combinaciones.

50 Los catalizadores adecuados para la reacción de oxidación ("catalizador de oxidación") son catalizadores heterogéneos, incluyendo catalizadores en fase sólida que comprenden uno o más metales soportados. El metal comprende platino. Pueden estar presentes otros metales adicionales, incluyendo uno o más metales del bloque d, solos o en combinación con uno o más metales de tierras raras (por ejemplo, lantánidos), solos o en combinación con uno o más metales del grupo principal (por ejemplo, Al, Ga, Ti, In, Sn, Pb o Bi). En general, los metales pueden estar presentes en diversas formas (por ejemplo, elemental, óxido de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, etc.). Normalmente, el metal o los metales en una superficie de un soporte pueden constituir desde aproximadamente el 0,25 % hasta aproximadamente el 10 %, o desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 8 %, o desde aproximadamente el 2,5 % hasta aproximadamente el 7,5 % (por ejemplo, el 5 %) del peso total del catalizador.

65 En diversas realizaciones, el catalizador de oxidación comprende un primer metal (M1) y un segundo metal (M2) en una superficie de un soporte, en el que el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en paladio y platino y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en metales del bloque d, metales de tierras raras y metales del grupo principal, en el que el metal M1 no es el mismo metal que el metal M2. En diversas realizaciones preferidas, el metal M1 es platino y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en manganeso, hierro y

cobalto.

La razón molar de M1:M2 puede variar, por ejemplo, desde aproximadamente 500:1 hasta aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 250:1 hasta aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 100:1 hasta

- 5 aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 50:1 hasta aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1:1 o desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:1. En otras diversas realizaciones, la razón molar de M1:M2 puede variar, por ejemplo, desde aproximadamente 1:100 hasta
- 10 aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 1:50 hasta aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:1, desde aproximadamente 1:5 hasta aproximadamente 1:1 o desde
- 15 aproximadamente 1:2 hasta aproximadamente 1:1.

Además, los porcentajes en peso de M1 y M2 en relación con el peso del catalizador pueden variar. Normalmente, el porcentaje en peso de M1 puede oscilar desde aproximadamente el 0,5 % hasta

- 15 aproximadamente el 10 %, más preferiblemente desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 8 % e incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 2,5 % hasta aproximadamente el 7,5 % (por ejemplo, aproximadamente el 5 %). El porcentaje en peso de M2 puede oscilar desde aproximadamente el 0,25 % hasta
- 20 aproximadamente el 10 %, desde aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 8 % o desde
- 25 aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 5 %.

- 20 En otras diversas realizaciones, puede añadirse un tercer metal (M3) para producir un catalizador de M1/M2/M3, en el que el metal M3 no es el mismo metal que el metal M1 ni el metal M2. En aún otras realizaciones, puede añadirse un cuarto metal (M4) para producir un catalizador de M1/M2/M3/M4, en el que el metal M4 no es el mismo metal que el metal M1, el metal M2 ni el metal M3. El metal M3 y el metal M4 pueden seleccionarse cada uno del grupo que consiste en metales del bloque d, metales de tierras raras (por ejemplo, lantánidos) o metales del grupo principal (por ejemplo, Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi).

- 30 Los soportes de catalizador adecuados se seleccionan de carbono, alúmina, sílice, titania, zirconia y zeolita, y modificaciones, mezclas o combinaciones de los mismos. Tal como se describe en el presente documento, los materiales de soporte preferidos pueden modificarse usando métodos conocidos en la técnica, tales como tratamiento térmico, tratamiento con ácido o mediante la introducción de un dopante (por ejemplo, titanias dopadas con metales, zirconas dopadas con metales (por ejemplo, zirconia dopada con tungsteno), ceras dopadas con metales y niobias modificadas con metales). Los soportes particularmente preferidos son carbono (que puede ser carbono activado, negro de carbono, coque o carbón), alúmina, zirconia, titania, zeolita y sílice. En diversas realizaciones, el soporte del catalizador de oxidación se selecciona del grupo que consiste en
- 35 carbono, zirconia, zeolita y sílice.

- 40 Los metales pueden depositarse usando procedimientos conocidos en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, humedad incipiente, intercambio iónico, precipitación por deposición e impregnación a vacío. Cuando se depositan dos o más metales sobre el mismo soporte, pueden depositarse de manera secuencial o simultánea.

- 45 En diversas realizaciones, tras la deposición del metal, el catalizador se seca a una temperatura de al menos aproximadamente 50 °C, más normalmente de al menos aproximadamente 120 °C, durante un periodo de tiempo de al menos aproximadamente 1 hora, más normalmente de 3 horas o más. En estas y otras realizaciones, el catalizador se seca en condiciones de presión por debajo de la atmosférica. En diversas realizaciones, el catalizador se reduce después del secado (por ejemplo, haciendo fluir el 5 % de H₂ en N₂ a 350 °C durante 3 horas). Además, en estas y otras realizaciones, el catalizador se calcina, por ejemplo, a una temperatura de al menos aproximadamente 500 °C durante un periodo de tiempo (por ejemplo, al menos aproximadamente 3 horas).

- 50 El producto de reacción de la etapa de oxidación, tal como se describió anteriormente, producirá ácido glucárico en una fracción considerable y hasta ahora inesperada, pero también puede producir derivados del mismo, tales como glucarolactonas. Estas glucarolactonas, al igual que el ácido glucárico, constituyen el sustrato de hidrodesoxigenación que es particularmente susceptible para la producción del producto de ácido adípico tal como se describe a continuación en el presente documento. Las glucarolactonas, que pueden estar presentes en la mezcla de reacción como resultado de la etapa de oxidación, incluyen monolactonas y dilactonas, tales como D-glucaro-1,4-lactona, D-glucaro-6,3-lactona y D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. Una ventaja de concentraciones más altas de glucarolactonas es la mejora adicional en la economía de la etapa de hidrodesoxigenación como resultado de una reducción en la cantidad de agua producida.

- 60 El ácido glucárico producido según lo anterior pueden convertirse en otros diversos derivados del ácido glucárico, tales como sales, ésteres, cetonas y lactonas. En la técnica se conocen métodos para convertir ácidos carboxílicos en estos derivados, véase, por ejemplo, Wade, Organic Chemistry 3^a ed., Prentice Hall 1995.

Ejemplos

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

Las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio de 1 ml alojados en un recipiente presurizado según los procedimientos descritos en los ejemplos a continuación. Los rendimientos de los productos se determinaron usando un sistema de cromatografía Dionex ICS-3000. Para el ejemplo 1, en primer lugar se separaron los productos en una columna Ionpac® AS11-HC y, a continuación, se cuantificaron mediante la detección de la conductividad por comparación con patrones de calibración. Para el ejemplo 2, en primer lugar se separaron los productos en una columna Acclaim® Organic Acid y, a continuación, se cuantificaron mediante un detector de UV por comparación con patrones de calibración.

5 Ejemplo 1: glucosa para dar ácido glucárico

10 Se obtuvieron varios catalizadores de proveedores comerciales: Pt al 5 %/C de Johnson Matthey (tres ejemplos; JM-23 [B103032-5, n.º de lote C-9090]; JM-25 [B103014-5, n.º de lote C9230]; y JM-27 [B-501032-5, n.º de lote C-9188]), Pt al 5 %/Al₂O₃ de Johnson Matthey (dos ejemplos; JM-32 [B301013-5, n.º de lote C8959] y JM-33 [B301099-5, n.º de lote C9218]) y Pt al 5 %/SiO₂ de BASF Escat 2351 [n.º de lote A4048107]; y Au al 1,5 %/TiO₂

15 15 [Süd Chemie 02-10]. Se prepararon otros catalizadores según el procedimiento tal como se describe en el presente documento.

Preparación de catalizadores de platino soportados

20 20 Se añadieron múltiples porciones de disoluciones acuosas de Pt(NO₃)₂ concentradas de manera adecuada (Heraeus) al soporte apropiado (en el que el volumen total combinado de las disoluciones de Pt(NO₃)₂ coincidía con el volumen de poro del soporte elegido) con agitación entre adiciones. Después de la impregnación, se secó el producto en un horno a 120 °C durante 12 horas. Se preparó el material para las pruebas de catalizador mediante reducción bajo un flujo del 5 % en volumen de H₂ en N₂ durante 3 horas, o bien a 200 °C o bien a 250 °C. Obsérvese que se usó este procedimiento para todos los soportes excepto para carbono. Véase la descripción más adelante para la preparación de un catalizador de Pt/carbono.

Preparación de catalizadores Pt/M2/soporte (M2 = Mn, Co, Fe, Re, Cu)

30 30 Se dispensaron aproximadamente 7 - 8 mg de catalizador de platino soportado secado (tomado después del secado pero antes de la reducción) en una matriz de 8 x 12 que contenía viales de vidrio de 1 ml. Para seleccionar los viales dentro de la matriz, se añadieron 6 - 7 µl de disoluciones madre de M2 concentradas de manera adecuada (en las que el volumen total de adición coincidía con el volumen de poro del soporte pesado en el vial) (M2 = Mn, Fe, Co, Re, Cu obtenidas de Strem o Sigma-Aldrich, véase la tabla 1). Después de la adición de M2, se agitaron las mezclas mediante un agitador en vórtex multitubo para impregnar los soportes. Despues de la impregnación, se secaron las matrices de viales de vidrio de los catalizadores de Pt/M2/soporte en un horno a 120 °C durante 1 hora, seguido de calcinación a 500 °C durante 3 horas, seguido de reducción bajo un flujo del 5 % en volumen de H₂ en N₂, o bien a 200 °C o bien a 350 °C durante 3 horas. Obsérvese que se usó este procedimiento para preparar todos los catalizadores de Pt/M2/soporte con la excepción del catalizador de Pt al 1,5 %/Au al 1,5 %/titania. En este caso, se añadió la disolución de Pt(NO₃)₂ a una muestra secada del catalizador comercial de AU al 1,5 %/titania [Süd Chemie 02-10] (en el que el volumen total del volumen de Pt(NO₃)₂ coincidía con el volumen de poro del catalizador) con agitación, tras lo cual se secó el material en un horno a 120 °C durante 1 hora, seguido de reducción bajo un flujo del 5 % en volumen de H₂ en N₂ a 350 °C durante 3 horas.

45 45 Preparación de catalizador de Pt al 4 % en peso/carbono

50 50 Se añadieron múltiples porciones de disoluciones acuosas de Pt(NO₃)₂ concentradas de manera adecuada (Heraeus) a 2 g de negro de carbono de horno Degussa HP-160 secado (volumen total de adición de 3,94 ml) con agitación entre adiciones. Despues de la impregnación, se secó el Pt al 4 % en peso/carbono a vacío durante una hora a 50 °C, seguido de reducción bajo un flujo del 5 % en volumen de H₂ en N₂ durante tres horas a 350 °C.

Reacciones de glucosa para dar ácido glucárico

55 55 Se dispensaron los catalizadores en viales de 1 ml dentro de un inserto de reactor de 96 pocillos (Symyx Solutions). El sustrato de reacción era D-glucosa (Sigma-Aldrich, 0,552 M en agua). A cada vial se le añadieron 250 µl de disolución de glucosa. Se cubrió cada uno de los viales con una lámina de teflón con orificios, una estera de silicona con orificios y una placa de acero para la difusión de gases (Symyx Solutions). Se colocó el inserto de reactor en un recipiente a presión y se cargó tres veces con oxígeno hasta 100 psig con ventilación después de cada etapa de presurización etapa. A continuación, se cargó el reactor hasta 75 psig con oxígeno, o hasta 500 psig con aire, se cerró y se colocó sobre un agitador, se calentó a la temperatura designada durante el tiempo de reacción especificado. Despues de transcurrir el tiempo de reacción, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente, tras lo cual se ventilaron los reactores. Se prepararon muestras para el análisis mediante cromatografía iónica (IC) añadiendo a cada vial de reacción 750 µl de una disolución de ácido cítrico al 1,067 % en peso (como patrón interno), a continuación se cubrió la placa y se mezcló, seguido de

centrifugación para separar las partículas de catalizador. Se diluyó adicionalmente cada muestra de reacción realizando dos diluciones de 20 veces, a continuación se analizaron mediante cromatografía iónica. En algunos casos, se usó HCl como patrón interno alternativo mediante la adición de 100 µl de una disolución de 50 ppm durante la segunda dilución de 20 veces. Los resultados se presentan en la tabla 1.

5

Tabla 1.

Catalizador (% en peso de M2, % en peso de Pt/soporte)	Precursor de M1	Precursor de M2	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Cantidad de catalizador (mg)	Rendimiento de ácido glucárico (%)
1 Mn al 0,06 %, Pt al 4 % / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂	80	5	7	38
2 Fe al 0,06 %, Pt al 4 % / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	80	5	8	28
3 Co al 0,06 %, Pt al 4 % / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	80	5	8	34
4 Pt al 4 % / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	80	5	8	34
5 Pt al 4 % / Sílice 5 µm Cariact	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	50
6 Pt al 4 % / Sílice 5 µm Cariact	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	8	8	66
7 Pt al 4 % / Sílice Merck 10180	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	40
8 Re al 1,91 %, Pt al 4 % / Sílice Merck 10180	Pt(NO ₃) ₂	HReO ₄	90	5	8	39
9 Cu al 0,65 %, Pt al 4 % / Sílice Merck 10180	Pt(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	90	5	8	39
10 Mo al 0,10 %, Pt al 4 % / Sílice Merck 10180	Pt(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	90	5	8	38
11 Pt al 4 % / Carbono Degussa HP-160	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	80	5	8	53
12 Pt al 4 % / Carbono Degussa HP-160	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	8	8	60
13 Pt al 5 % / C [JM-23]		Ninguno	80	5	10	52
14 Pt al 5 % / C [JM-25]		Ninguno	80	5	10	57
15 Pt al 5 % / C [JM-27]		Ninguno	80	5	10	57
16 Pt al 5 % / Al ₂ O ₃ [JM-32]		Ninguno	80	5	10	23
17 Pt al 5 % / Al ₂ O ₃ [JM-33]		Ninguno	80	5	10	31
18 Pt al 5 % / SiO ₂ [BASF Escat 2351]	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	80	5	10	15
19 Pt al 8 % / Zirconia Daiichi Kigenso Z-1044	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	52
20 Pt al 8 % / Zirconia Daiichi Kigenso Z-1628	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	59
21 Pt al 8 % / Zirconia Ceria Daiichi Kigenso Z-1006	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	54
22 Pt al 8 % / Ceria Daiichi Kigenso Z-1627	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	17
^b 23 Pt al 4 % / zeolita Zeolyst CP 811C-300	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	100	5	8	39
^b 24 Pt al 4 % / Titania NorPro ST 61120	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	100	5	8	30
^b 24 Pt al 1,5 %, Au al 1,5 % / Titania [Süd Chemie 02-10]		Pt(NO ₃) ₂	100	5	8	55
^b 25 Pt al 4 %, Au al 4 % / Titania NorPro ST 61120	AuCl ₃	Pt(NO ₃) ₂	100	5	8	32

^a Estos catalizadores se calcinaron a 500 °C durante 3 horas antes de la reducción.

^b Estas reacciones se realizaron a 500 psig de aire, las demás reacciones de la tabla 1 se realizaron a 75 psig de O₂. Los catalizadores en los ejemplos 4-7, 11-12 se redujeron a 200 °C bajo un flujo del 5 % en volumen de H₂ en N₂ durante 3 horas. Los catalizadores en los ejemplos 1-3, 8-10, 19-25 se redujeron a 350 °C bajo un flujo del 5 % en volumen de H₂ en N₂ durante 3 horas. Los catalizadores comerciales en los ejemplos 13-18 se seleccionaron directamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar ácido glucárico o una lactona del mismo, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 hacer reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación heterogéneo que comprende Pt para convertir al menos una parte de la glucosa en ácido glucárico o una lactona del mismo,
en el que el pH de la mezcla de reacción es inferior a 7,
 - 10 en el que la reacción se lleva a cabo en ausencia sustancial de base añadida,
en el que la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de desde 70 °C hasta 150 °C y a una presión parcial de oxígeno que es de al menos 60 psia (414 kPa), y
 - 15 en el que el catalizador de oxidación heterogéneo comprende un soporte de catalizador seleccionado del grupo que consiste en carbono, alúmina, sílice, titania, zirconia y zeolita.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la glucosa se convierte en una glucarolactona.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el soporte de catalizador comprende titania.
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el soporte de catalizador comprende zirconia.
- 35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el soporte de catalizador comprende carbono.
- 40 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el soporte de catalizador comprende negro de carbono.
- 45 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el Pt constituye desde el 0,25 % hasta el 10 % del peso total del catalizador de oxidación heterogéneo.
- 50 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de desde 80 °C hasta 120 °C.
- 55 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la presión parcial de oxígeno es de hasta 1000 psia (6895 kPa).
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la glucosa se obtiene a partir de una fuente de hidratos de carbono.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mezcla de reacción está esencialmente libre de nitrógeno como constituyente de reacción activo.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el pH inicial de la mezcla de reacción es inferior a 6.
- 50 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la reacción se lleva a cabo en uno o más reactores continuos de lecho fijo.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador comprende un primer metal (M1) y comprende además un segundo metal (M2) en una superficie del soporte, en el que el metal M1 comprende Pt y el metal M2 comprende un metal del bloque d, y en el que el metal M1 no es el mismo metal que el metal M2.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en manganeso, hierro y cobalto.