

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 031**

51 Int. Cl.:

**B01J 27/22** (2006.01)  
**B01J 27/24** (2006.01)  
**B01J 37/08** (2006.01)  
**B01J 21/18** (2006.01)  
**B01J 35/02** (2006.01)  
**C07F 9/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2004 E 04781266 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1684900**

54 Título: **Procedimiento para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o de una de sus sales**

30 Prioridad:

**14.08.2003 US 495481 P**

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

**11.06.2013**

73 Titular/es:

**MONSANTO TECHNOLOGY LLC (100.0%)  
800 NORTH LINDBERGH BOULEVARD  
ST. LOUIS, MISSOURI 63167, US**

72 Inventor/es:

**LIU, FUCHEN;  
ARHANCET, JUAN;  
MCCALL, ROBERT;  
MORGENSTERN, DAVID A. y  
WAN, KAM-TO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 407 031 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

Procedimiento para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o de una de sus sales.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis heterogénea, y más en concreto a un procedimiento para la oxidación en fase líquida del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o de una de sus sales, para formar N-(fosfonometil)glicina, o una de sus sales, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una de sus sales, con un agente oxidante en presencia de un catalizador de la oxidación.

**Antecedentes de la invención**

10 Las investigaciones para descubrir materiales alternativos para su uso en la catálisis, que conciernen a diversos tipos de reacciones, han incluido la evaluación de la idoneidad de los materiales de carburo y nitruro. En general, los materiales de carburo y nitruro se han considerado posibles alternativas para el uso en diversos tipos de catálisis, puesto que muestran propiedades "del tipo de los metales" (por ejemplo, altos puntos de fusión, dureza y resistencia). Levy y Boudart indican que los materiales de carburo y nitruro muestran propiedades catalíticas similares a las de los metales nobles. Véase, Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis (Science, 181 (1973), 547-549).

15 Se han descrito de modo general catalizadores de carburo y nitruro con soporte y se ha indicado que son adecuados para su uso en diversos tipos de reacciones. Slauch *et al.* describen una composición de carburo de molibdeno con soporte preparada impregnando dodecacloruro de hexamolibdeno sobre un soporte aluminoso (por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silíceo o carbonáceo (por ejemplo, carbono activo) poroso, que después se calienta en una atmósfera carburizante a una temperatura de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 750 °C. Véase la patente de EEUU nº 4.325.842.

20 Leclercq *et al.* indican un procedimiento de reforma catalítico que emplea catalizadores basados en carburos de wolframio y molibdeno sobre un soporte de alúmina y carbono activo. Véase la patente de EEUU nº 4.522.708. Estos catalizadores se preparan mediante impregnaciones sucesivas de carbono activo utilizando disoluciones de molibdato de amonio y wolframato de amonio que son evaporadas hasta la sequedad en aire, calcinadas en una atmósfera de nitrógeno, tras lo cual se produce la reducción de los óxido de wolframio y molibdeno formados durante la calcinación bajo una atmósfera de hidrógeno. Estos compuestos después se calientan bajo una atmósfera de hidrógeno para permitir que los compuestos de la fase activa reaccionen con el soporte de carbono para producir carburos mixtos de wolframio y molibdeno.

25 30 Sherif *et al.* indican catalizadores que contienen carburos de metales del grupo VIB (por ejemplo, Cr, Mo, W) sobre un soporte de carbono formados calcinando un soporte de carbono (por ejemplo, carbono activado, y carbono activado lavado con ácidos) que se ha impregnado con un precursor hidrosoluble para el carburo metálico. Véase la publicación internacional nº WO 95/32150.

35 Oyama informa aleaciones intersticiales formadas por la incorporación de carbono, nitrógeno y oxígeno a los láctices de metales de transición tempranos para producir una clase de compuestos de carácter metálico. Véase, Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides (Catalysis Today, 15, 179-200, 1992).

40 Iwai *et al.* indican carbonitruros que consisten en un carburo y un nitruro de los metales de los grupos IV, V y VI preparados mediante la calcinación de un precursor obtenido haciendo reaccionar un polifenol con el producto de la reacción del amoníaco y el haluro de un metal del grupo IV, V o VI. El precursor también pueden obtenerse haciendo reaccionar el producto de la reacción del polifenol y el haluro de un metal del grupo IV, V o VI con amoníaco. Véase la patente de EEUU nº 4.333.916.

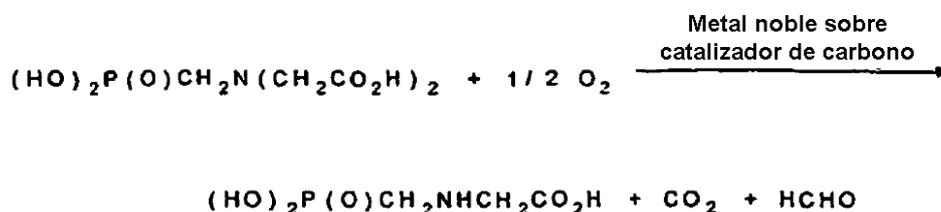
45 Faubert *et al.* indican procedimientos para preparar catalizadores que contienen hierro, que contienen partículas de carburo de hierro preparadas mediante la activación de un precursor que consiste en hidróxido de Fe adsorbido sobre negro de carbono mediante una reducción de hidrógeno y una pirólisis en presencia de acetonitrilo. Véase, Activation and characterization of Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells (Electrochimica Acta, vol. 43, nº 14-15, pp. 1969-1984, 1998).

50 Cote *et al.* indican procedimientos para la preparación de catalizadores no basados en metales nobles preparados mediante la pirólisis de un hidróxido de un metal de transición (por ejemplo, hidróxido de vanadio, cromo, hierro, cobalto) sobre negro de carbono, que incluye la reducción en presencia de hidrógeno y el calentamiento en presencia de acetonitrilo. Véase, Non-noble metal-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells (Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 1, 7-16, 1998).

Los catalizadores que contienen carburos o nitruros pueden resultar ventajosos en ciertos casos debido a la

ausencia de un metal noble costoso. Una de estas reacciones en las que un catalizador activo, que no requiere la presencia de un metal noble, puede resultar ventajoso es la oxidación de una amina terciaria (por ejemplo, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético) para producir una amina secundaria (por ejemplo, N-(fosfonometil)glicina). La N-(fosfonometil)glicina (conocida en la agroindustria química como "glifosato") se describe en Franz, patente de EEUU nº 3.799.758. La N-(fosfonometil)glicina y sus sales se aplican de modo conveniente como herbicida tras la emergencia en una formulación acuosa. Es un herbicida de amplio espectro muy eficaz e importante desde el punto de vista comercial, útil para eliminar o controlar el crecimiento de una amplia diversidad de plantas, incluyendo semillas en germinación, plántulas emergentes, vegetación herbácea y leñosa en maduración y establecida, y plantas acuáticas.

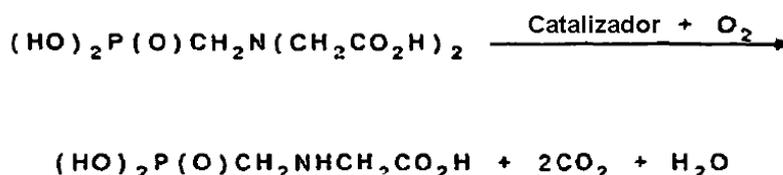
En la técnica se conocen diversos procedimientos para fabricar N-(fosfonometil)glicina. Franz (patente de EEUU nº 3.950.402) enseña que la N-(fosfonometil)glicina puede prepararse mediante la escisión oxidativa en fase líquida del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (a veces denominado "PMIDA") con oxígeno en presencia de un catalizador que comprende un metal noble depositado sobre la superficie de un soporte de carbono activado:



También pueden formarse otros subproductos, tales como el ácido fórmico, que se forma mediante la oxidación del subproducto de formaldehído; y ácido aminometilfosfónico ("AMPA"), que se forma mediante la oxidación de N-(fosfonometil)glicina. Aunque el procedimiento de Franz produce un rendimiento y una pureza aceptables de la N-(fosfonometil)glicina, se producen grandes pérdidas de metales nobles costosos hacia la disolución de reacción (es decir, "lixiviación") porque bajo las condiciones de reacción de oxidación, una parte de los metales nobles se oxida para producir una forma más soluble y el PMIDA y la N-(fosfonometil)glicina actúan como ligandos que solubilizan el metal noble.

En la patente de EEUU nº 3.969.398, Hershman enseña que el carbono activado solo, sin la presencia de un metal noble, puede utilizarse para realizar la escisión oxidativa de PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina. En la patente de EEUU nº 4.624.937, Chou también enseña que la actividad del catalizador de carbono enseñado por Hershman puede aumentar retirando los óxidos de la superficie del catalizador de carbono antes de utilizarlo en la reacción de oxidación. Véase también la patente de EEUU 4.696.772, que proporciona otro análisis de Chou con respecto a aumentar la actividad del catalizador de carbono retirando los óxidos de la superficie del catalizador de carbono. Aunque estos procedimientos obviamente no producen la lixiviación del metal noble, tienden a producir mayores concentraciones de subproductos de formaldehído cuando se emplean para realizar la escisión oxidativa del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Este subproducto de formaldehído no resulta deseable, porque reacciona con la N-(fosfonometil)glicina para producir subproductos no deseados (principalmente N-metil-N-(fosfonometil)glicina, denominada a veces "NMG") que reducen el rendimiento de N-(fosfonometil)glicina. Además, el propio subproducto de formaldehído resulta indeseable por su potencial toxicidad. Véase, Smith, patente de EEUU nº 5.606.107.

Se ha sugerido que el formaldehído puede oxidarse simultáneamente con dióxido de carbono y agua a medida que el PMIDA se oxida para producir N-(fosfonometil)glicina en un único reactor, produciendo así la siguiente reacción:



Tal como sugieren las anteriores enseñanzas, dicho procedimiento requiere la presencia de carbono (que principalmente lleva a cabo la oxidación del PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina y formaldehído) y un metal noble (que principalmente lleva a cabo la oxidación del formaldehído para formar ácido fórmico, dióxido de carbono y agua). Sin embargo, los intentos anteriores para desarrollar un catalizador estable para dicho procedimiento de oxidación no han sido totalmente satisfactorios.

Al igual que Franz, Ramón *et al.* (patente de EEUU nº 5.179.228) enseñan la utilización de un metal noble depositado sobre la superficie de un soporte de carbono. Sin embargo, para reducir el problema de la lixiviación (que

Ramón *et al.* indican que es tan grande como del 30% de pérdida del metal noble por ciclo), Ramón *et al.* indican el enjuagado de la mezcla de reacción con nitrógeno bajo presión después de completar la reacción de oxidación para provocar el redépósito del metal noble sobre la superficie del soporte de carbono. Según Ramón *et al.*, el enjuagado con nitrógeno reduce la pérdida de metal noble hasta menos del 1%. No obstante, la cantidad de pérdida de metal noble que se produce con este procedimiento es inaceptable. Además, el redépósito del metal noble puede conducir a la pérdida de superficie específica del metal noble que, a su vez, disminuye la actividad del catalizador.

Utilizando un enfoque diferente, Felthouse (patente de EEUU nº 4.582.650) enseña la utilización de dos catalizadores: (i) un carbono activado para realizar la oxidación del PMIDA para producir N-(fosfonometil)glicina, y (ii) un cocatalizador para realizar al mismo tiempo la oxidación del formaldehído para producir dióxido de carbono y agua. El cocatalizador consiste en un soporte de aluminosilicato que tiene un metal noble dentro de sus poros. Los poros tienen el tamaño adecuado para excluir a la N-(fosfonometil)glicina y así evitar que el metal noble del cocatalizador se envenene con N-(fosfonometil)glicina. Según Felthouse, el uso de estos dos catalizadores juntos permite la oxidación simultánea del PMIDA para producir N-(fosfonometil)glicina, y del formaldehído para producir dióxido de carbono y agua. Sin embargo, este enfoque tiene varias desventajas: (1) resulta difícil recuperar el costoso metal noble del soporte de aluminosilicato para su reutilización; (2) resulta difícil diseñar los dos catalizadores de modo que sus velocidades se combinen bien; y (3) el soporte de carbono, que no tiene metal noble depositado sobre su superficie, tiende a desactivarse a una velocidad que puede ser mayor que 10% por ciclo.

Ebner *et al.*, en la patente de EEUU nº 6.417.133, describen un metal noble muy reducido sobre un catalizador de carbono que se caracteriza por una desorción de CO menor que 1,2 mmol/g, preferiblemente menor que 0,5 mmol/g, cuando una muestra seca del catalizador, después de ser calentada hasta una temperatura de aproximadamente 500 °C durante aproximadamente 1 hora en una atmósfera de hidrógeno y antes de ser expuesta a un oxidante después del calentamiento en la atmósfera de hidrógeno, se calienta en una atmósfera de helio de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 900 °C a una velocidad de aproximadamente 10 °C por minuto, y después a aproximadamente 900 °C durante aproximadamente 30 minutos. El catalizador se caracteriza también, o de modo alternativo, porque tiene una proporción de átomos de carbono a átomos de oxígeno de al menos aproximadamente 20:1, preferiblemente al menos aproximadamente 30:1, en la superficie, según se mide mediante una espectroscopía de fotoelectrones de rayos X después de calentar el catalizador a una temperatura de aproximadamente 500 °C durante aproximadamente 1 hora en una atmósfera de hidrógeno y antes de que el catalizador se exponga a un oxidante después del calentamiento en la atmósfera de hidrógeno.

Los catalizadores de la patente de EEUU nº 6.417.133 han demostrado ser catalizadores muy ventajosos y eficaces para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para producir N-(fosfonometil)glicina, y para la posterior oxidación del subproducto de formaldehído y ácido fórmico, y sin una lixiviación excesiva del metal noble desde el soporte de carbono. También se ha descubierto que estos catalizadores son eficaces en la operación de un procedimiento continuo para la producción de N-(fosfonometil)glicina mediante la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

Los sitios del carbono y de los metales nobles sobre los catalizadores de la patente de EEUU nº 6.417.133 son muy eficaces para transferir electrones en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, y los sitios de los metales nobles son especialmente eficaces para este fin en la oxidación del formaldehído y del ácido fórmico. Sin embargo, sería ventajoso contar con un catalizador de múltiples reacciones y un proceso de reacción que oxide el PMIDA para producir N-(fosfonometil)glicina, mientras que muestre simultáneamente la oxidación deseada del formaldehído para producir dióxido de carbono y agua (es decir, mayor actividad de formaldehído), y que no requiera la presencia de un metal noble (por ejemplo, un catalizador que contenga carburo, nitruro, o carburo-nitruro). Además, o de modo alternativo, también sería ventajoso contar con dicho catalizador de múltiples reacciones y un procedimiento de reacción que no requieran costosos metales nobles, o que actúen de modo eficaz con un contenido reducido en metal noble con relación a los catalizadores que están disponibles en la actualidad para la fabricación comercial de la N-(fosfonometil)glicina u otras aminas secundarias.

El documento WO 2003/068387 describe catalizadores que incluye una composición de metal de transición/nitrógeno sobre un soporte de carbono (es decir, una composición de Fe/N o Co/N). Los catalizadores pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende la pirólisis de una fuente del metal de transición que se ha depositado sobre un soporte de carbono. En particular, el procedimiento de preparación del catalizador del documento WO 2003/068387 incluye pirolizar el soporte de carbono que tiene un compuesto organometálico (por ejemplo, tetrafenilporfirina de hierro (FeTPP) o tetrametoxifenilporfirina de cobalto (CoTMPP)) sobre su superficie. El catalizador es eficaz para las reacciones de oxidación que incluyen, por ejemplo, la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para formar N-(fosfonometil)glicina.

Las sales del ácido iminodiacético pueden fosfonometilarse para formar PMIDA que, a su vez, puede oxidarse para formar N-(fosfonometil)glicina según la anterior descripción.

Véase, por ejemplo, Gentilcore, patente de EEUU nº U.S. 4.775.498 (que divulga un procedimiento para

fosfonometilar una sal del ácido iminodiacético); Ebner, *et al.*, patente de EEUU nº 6.417.133 (que divulga procedimientos para oxidar el PMIDA).

Las sales del ácido nitrilotriacético, por ejemplo, son excelentes agentes quelantes, y así pueden utilizarse como coadyuvantes de la detergencia, agentes para el ablandamiento del agua, auxiliares del desengrasado, asistentes de la tinción, agentes para revestir papel, inhibidores de la formación de escamado, y agentes para prevenir la degeneración del jabón. Y muchas sales de ácidos aminocarboxílicos (por ejemplo, sales de glicina, sales de ácido iminodiacético, etc.) también pueden neutralizarse para producir sus correspondientes ácidos y después utilizarse, por ejemplo, como agentes quelantes; en preparaciones alimentarias; y como materia prima para fabricar productos farmacéuticos, productos agroquímicos, y pesticidas. Véase, por ejemplo, Franz, *et al.*, Glyphosate: A Unique Global Herbicide (ACS Monograph 189, 1997) en pp. 234-421 (que divulga el uso de compuestos de glicina y ácido iminodiacético como materia prima para formar N-(fosfonometil)glicina).

Desde hace tiempo se sabe que puede prepararse una sal de un ácido carboxílico a partir de un alcohol primario mediante la deshidrogenación del alcohol utilizando un catalizador que contiene cobre o que contiene plata. En 1945, Chitwood fue el primero en indicar la formación de una sal de un ácido carboxílico (de modo específico, la sal de potasio de la glicina) mediante la oxidación de un alcohol primario (de modo específico, monoetanolamina) en un entorno alcalino (de modo específico, en una mezcla que contiene hidróxido de potasio) utilizando un catalizador que contiene cobre (de modo específico, cobre metálico u óxido cúprico, del que se indica que se reduce a cobre metálico bajo las condiciones de la reacción) o un catalizador que contiene plata (de modo específico, plata metálica u óxido de plata, del que se indica que se reduce a plata metálica bajo las condiciones de la reacción). Véase, Chitwood, patente de EEUU nº 2.384.817. Sin embargo, Chitwood indica que los compuestos que contienen cobre no son ventajosos para esta reacción, porque el cobre se coagula con el tiempo, provocando con ello que los compuestos que contienen cobre tengan una corta duración de máxima actividad catalítica. Chitwood también indica que los compuestos que contienen plata tienen una actividad relativamente baja (también indica que el óxido de plata se coagula con el tiempo).

En 1988, Goto *et al.* indicaron la formación de una sal de un ácido carboxílico mediante la oxidación de un compuesto de etanolamina en una disolución alcalina (de modo específico, una disolución acuosa que contiene el hidróxido de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo) utilizando cobre-Raney. Véase, Goto *et al.*, patente de EEUU nº 4.782.183. Goto *et al.* indican unas selectividades de al menos 94,8% cuando se deshidrogena la monoetanolamina, la dietanolamina y la trietanolamina para formar sales de glicina, ácido iminodiacético y ácido nitrilotriacético, respectivamente. Sin embargo, el cobre-Raney no resulta ventajoso porque, al igual que los compuestos que contienen cobre de Chitwood, el cobre-Raney se desactiva con el tiempo. Véase, por ejemplo, Franczyk, patente de EEUU nº 5.292.936, tabla 1 (que demuestra que el tiempo de reacción para el cobre-Raney aumenta de 4 a 8 horas a lo largo de 9 ciclos).

Se han indicado diversos avances que tratan sobre la inestabilidad de los catalizadores que contienen cobre cuando se emplean para deshidrogenar alcoholes primarios. Aunque estos avances han empleado los catalizadores de cobre que son más viables desde el punto de vista comercial, sus resultados aún no son totalmente satisfactorios.

Ebner *et al.* indican la utilización de un catalizador que comprende cobre sobre un soporte resistente a álcalis (en particular, un soporte de carbono) para deshidrogenar alcoholes primarios para fabricar sales de ácidos carboxílicos. Véase, Ebner *et al.*, patente de EEUU nº 5.627.125. Este catalizador también comprende de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10% en peso de un metal noble para anclar y dispersar el cobre en el soporte. Aunque los catalizadores de Ebner consiguen unos tiempos de reacción más cortos con relación a los catalizadores que contienen cobre previamente descritos, su catalizador puede ser relativamente caro debido a la necesidad de que el metal noble ancle el cobre al soporte. El catalizador de Ebner *et al.* a menudo pierde actividad a lo largo del tiempo con el uso (aunque la velocidad de desactivación a menudo es menor que la velocidad de desactivación de los catalizadores de Franczyk). Véase, por ejemplo, Ebner *et al.*, tabla 1 (que demuestra que el tiempo de reacción aumenta de 103 a 150 minutos a lo largo de 9 ciclos) y tabla 2 (que demuestra que el tiempo de reacción aumenta de 61 a 155 minutos a lo largo de 8 ciclos). Al igual que con los catalizadores de Franczyk, este problema tiende a surgir en particular cuando el alcohol primario o el producto salino de la deshidrogenación es un agente quelante.

Morgenstern *et al.* indican un procedimiento para la deshidrogenación de un alcohol primario (por ejemplo, aminoalcoholes, tales como dietanolamina) para preparar una sal de un ácido carboxílico (por ejemplo, ácido iminodiacético de disodio) utilizando un catalizador que contiene cobre o que contiene plata que incluye un soporte metálico (por ejemplo, un soporte de esponja metálica) revestido con el cobre o la plata. Véase, Morgenstern *et al.*, patente de EEUU nº 6.376.708. El catalizador descrito por Morgenstern *et al.* también puede incluir un metal que no es cobre ni plata depositado sobre el soporte y que tiene la fase activa del catalizador que contiene cobre o que contiene plata depositada sobre el mismo. El catalizador de Morgenstern *et al.* es una alternativa económica a los catalizadores que contienen cobre conocidos anteriormente, puesto que no requiere un metal noble caro, tales como los necesarios para el catalizador descrito por Ebner *et al.*, a la par que muestra una durabilidad y una actividad

aceptables y potencialmente mejoradas. Sin embargo, se ha descubierto que el catalizador descrito por Morgenstern *et al.* puede conducir a la producción de subproductos no deseados (por ejemplo, sarcosina) que pueden tener un impacto adverso sobre los procedimientos que incorporan un sal de un ácido carboxílico producida utilizando este catalizador.

5 Otros catalizadores que contienen cobre indicados contienen un soporte que no es carbono, tal como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, y similares. Véase, por ejemplo, Akzo Nobel, documento WO 98/13140 (que divulga un catalizador que consiste en cobre sobre ZrO<sub>2</sub>). Sin embargo, estos soportes tienden a ser vulnerables al desgaste bajo las condiciones de reacción normalmente presentes cuando se deshidrogena un alcohol primario, y por tanto habitualmente son menos adecuados que los soportes de carbono de Ebner *et al.* La vulnerabilidad al desgaste  
10 tiende también a provocar que estos soportes muestren unas malas características de filtración.

También se ha indicado el uso de catalizadores que contienen cobre y que contienen plata en otros tipos de reacciones de oxidación. Sin embargo, los solicitantes no conocen ninguna descripción que trate sobre los problemas asociados con los catalizadores que contienen cobre y que contienen plata en procedimientos que impliquen la deshidrogenación de alcoholes primarios para formar sales de ácidos carboxílicos.

15 Así, aunque se han indicado avances positivos para convertir un alcohol primario en una sal de un ácido carboxílico empleando un catalizador que contiene cobre, en particular catalizadores que contienen cobre sobre un soporte de carbono, sigue siendo necesario un catalizador más económico que tenga una superficie específica grande, tenga una alta actividad, muestre estabilidad (es decir, mantenga su actividad) a lo largo del tiempo con el uso, y minimice la producción de subproductos no deseados. Esta necesidad existe en particular cuando el sustrato de alcohol  
20 primario y/o el producto de la sal del ácido carboxílico es un agente quelante (por ejemplo, una sal del ácido iminodiacético). Siguen siendo necesarios catalizadores alternativos para la deshidrogenación de alcoholes, y en particular para la deshidrogenación de la dietanolamina para producir ácido iminodiacético, o una de sus sales. También son necesarios catalizadores que no requieran la presencia de un metal noble para anclar una fase activa de cobre al soporte. Resulta particularmente deseable proporcionar dichos catalizadores alternativos que sean  
25 eficaces para la deshidrogenación anaerobia. El hidrógeno producido mediante la deshidrogenación de los alcoholes primarios también puede ser útil, en particular para la producción de células de combustible. Por ejemplo, W.H. Cheng, en *Acc. Chem. Rev.*, vol. 32, 685-691(1999), describe la conversión de alcoholes primarios, tales como metanol, en hidrógeno como una fuente segura y fácilmente transportable de células de combustible de hidrógeno para una diversidad de aplicaciones, de modo más notable para aplicaciones de automoción.

### 30 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación en fase líquida del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o de una de sus sales, para formar N-(fosfonometil)glicina, o una de sus sales, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una de sus sales,  
35 con un agente oxidante en presencia de un catalizador de la oxidación, en el que dicho catalizador de la oxidación comprende un soporte de carbono sobre el que se forma una composición de metal de transición que comprende un metal de transición, nitrógeno, y carbono, en el que dicha composición de metal de transición comprende (i) un nitruro de un metal de transición y un carburo de un metal de transición y/o (ii) un carburo-nitruro de un metal de transición, y dicho catalizador tiene nanotubos de carbono en la superficie de dicho soporte de carbono, teniendo dichos nanotubos un diámetro de al menos 0,01 μm.

40 Otros objetos y características de esta invención serán en parte evidentes y en parte se indicarán a continuación.

### **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un carburo de molibdeno con soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo.

45 La figura 2 es una imagen SEM de un carburo de molibdeno con soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo.

La figura 3 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un carburo de molibdeno con soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo.

La figura 4 es una imagen SEM de un carburo de molibdeno con soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo.

50 La figura 5 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un carburo de molibdeno con soporte de carbono.

La figura 6 es una imagen SEM de un carburo de molibdeno con soporte de carbono.

La figura 7 es una imagen TEM de un carburo de molibdeno con soporte de carbono.

Las figuras 9-15 muestran los resultados de una difracción de rayos X (XRD) para muestras de catalizadores analizadas según se describe en el ejemplo 7.

Las figuras 16-26 son imágenes SEM de muestras de catalizadores analizadas según se describe en el ejemplo 8.

5 La figura 27 es un espectro de espectroscopia de análisis de rayos X de dispersión de energía (EDS) de una muestra de catalizador analizada según se describe en el ejemplo 8.

Las figuras 28-31 son imágenes SEM de muestras de catalizadores analizadas según se describe en el ejemplo 8.

Las figuras 32 y 33 son imágenes TEM de muestras de catalizadores analizadas según se describe en el ejemplo 8.

### **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

10 En la presente memoria se describen catalizadores para su uso en el procedimiento de la invención. El catalizar comprende, en general, una composición de metal de transición que comprende un nitruro de un metal de transición y un carburo de un metal de transición y/o un carburo-nitruro de un metal de transición.

15 En una realización, el catalizador incluye un carburo de un metal de transición (por ejemplo, carburo de cobalto) y un nitruro de un metal de transición (por ejemplo, nitruro de cobalto). En otras realizaciones, el catalizador incluye un carburo-nitruro de un metal de transición (por ejemplo, carburo-nitruro de cobalto).

20 Los catalizadores de la presente invención pueden utilizarse para catalizar la oxidación en fase líquida (es decir, en una disolución acuosa o un disolvente orgánico) del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o de una de sus sales, para producir una amina secundaria (por ejemplo, N-(fosfonometil)glicina), o una de sus sales. De manera ventajosa, los catalizadores de la presente invención que incluyen una composición de metal de transición formada sobre un soporte de carbono también catalizan la oxidación del subproducto de formaldehído que se forma en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para formar N-(fosfonometil)glicina.

25 En general, la estructura de soporte puede comprender cualquier material adecuado para la formación sobre el mismo de una composición de metal de transición y/o para el depósito de una fase activa que contiene un metal sobre un soporte modificado que incluye una composición de metal de transición formada sobre un soporte de carbono. Preferiblemente, la estructura de soporte está en forma de un soporte de carbono. En particular, se prefieren soportes de carbono para la conversión de alcoholes primarios en sales de ácidos carboxílicos debido a su resistencia al entorno alcalino de la reacción.

30 En general, los soportes de carbono utilizados en la presente invención son muy conocidos en la técnica. Se prefieren los soportes de carbono activados y no grafitizados. Estos soportes se caracterizan por una alta capacidad de adsorción de gases, vapores y sólidos coloidales, y unas superficies específicas relativamente altas. El soporte puede ser, de modo adecuado, un producto de carbono, un calcinado, o carbón producido por medios conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante la destilación destructiva de madera, turba, lignito, carbón, cáscaras de frutos secos, huesos, materia vegetal u otra materia carbonácea natural o sintética, pero preferiblemente se "activa" para desarrollar el poder de adsorción. La activación habitualmente se logra calentando hasta unas temperaturas elevadas (800-900 °C) con vapor o con dióxido de carbono que produce una estructura de partículas porosa y una mayor superficie específica. En algunos casos se añaden sustancias higroscópicas, tales como cloruro de cinc y/o ácido fosfórico o sulfato de sodio, antes de la destilación destructiva o la activación, para aumentar la capacidad de adsorción. Preferiblemente, el contenido en carbono del soporte de carbono varía de aproximadamente 10% para el carbón de huesos a aproximadamente 98% para algunos productos calcinados de madera y casi 100% para carbonos activados derivados de polímeros orgánicos. La materia no carbonácea en materiales de carbono activado disponibles en el mercado normalmente variará dependiendo de factores tales como el origen del precursor, el procesamiento y el procedimiento de activación. Muchos soportes de carbono disponibles en el mercado contienen pequeñas cantidades de metales. En ciertas realizaciones, se prefieren especialmente los soportes de carbono que tienen el menor número posible de grupos funcionales que contienen oxígeno sobre su superficie.

45 La forma del soporte de carbono no es crítica. En ciertas realizaciones, el soporte es un soporte monolítico. Los soportes monolíticos adecuados pueden tener una amplia diversidad de formas. Dicho soporte puede estar, por ejemplo, en forma de una pantalla o un panel. Este soporte también puede tomar la forma, por ejemplo, de un propulsor de reactor.

50 En una realización particularmente preferida, el soporte está en forma de un material en partículas. Debido a que se prefieren especialmente los soportes formados por materiales en partículas, la mayor parte del siguiente análisis se centra en realizaciones que emplean un soporte de un material en partículas. Sin embargo, debe reconocerse que esta invención no se limita al uso de soportes formados por materiales en partículas.

Los soportes formados por materiales en partículas adecuados pueden tener una amplia diversidad de formas. Por ejemplo, estos soportes pueden estar en forma de gránulos. Aún más preferiblemente, el soporte está en forma de un polvo. Estos soportes formados por materiales en partículas pueden utilizarse en un sistema de reactor como partículas libres o, como alternativa, pueden unirse a una estructura en el sistema de reactor, tal como un tamiz o un propulsor.

Generalmente, un soporte que esté en forma de partículas comprende una amplia distribución de tamaños de partícula. Para los polvos, preferiblemente al menos aproximadamente 95% de las partículas tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  en su dimensión más grande, más preferiblemente al menos aproximadamente 98% de las partículas tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  en su dimensión más grande, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 99% de las partículas tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  en su dimensión más grande teniendo aproximadamente 95% de las partículas de aproximadamente 3 a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  en su dimensión más grande. Las partículas mayores que aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  en su dimensión más grande tienden a fracturarse en partículas superfina (es decir, menores que 2  $\mu\text{m}$  en su dimensión más grande), que son difíciles de recuperar.

En el siguiente análisis se proporcionan las superficies específicas de los soportes de carbono y de los catalizadores de la oxidación y la deshidrogenación de la presente invención, en términos del procedimiento de Langmuir, muy conocido, que emplea  $\text{N}_2$ . Sin embargo, estos valores en general se corresponden con los medidos mediante el procedimiento, también muy conocido, de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) que emplea  $\text{N}_2$ .

La superficie específica del soporte de carbono, generalmente medida mediante el procedimiento de Langmuir que emplea  $\text{N}_2$ , es preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 3.000  $\text{m}^2/\text{g}$  (área superficial del soporte de carbono por gramo del soporte de carbono), más preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 2.100  $\text{m}^2/\text{g}$ , y aún más preferiblemente de aproximadamente 750 a aproximadamente 2.100  $\text{m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, la superficie específica más preferida es de aproximadamente 750 a aproximadamente 1.750  $\text{m}^2/\text{g}$ . En otras realizaciones, generalmente el soporte de carbono en partículas tiene un área superficial de Langmuir de al menos aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  antes de la formación de una composición de metal de transición sobre el soporte de carbono, más generalmente al menos aproximadamente 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , y aún más generalmente al menos aproximadamente 1400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Preferiblemente, el área superficial de Langmuir del soporte de carbono antes de la formación de una composición de metal de transición sobre el soporte de carbono es de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1600  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ , antes de la formación de una composición de metal de transición sobre el soporte de carbono.

El área superficial de Langmuir de los microporos del soporte (es decir, el área superficial del soporte atribuida a los poros que tienen un diámetro menor que 20 Å) generalmente es al menos aproximadamente 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , más generalmente al menos aproximadamente 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . Preferiblemente, el área superficial de Langmuir de los microporos es de aproximadamente 300 a aproximadamente 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 1400  $\text{m}^2/\text{g}$ . El área superficial de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos del soporte (es decir, el área superficial del soporte atribuida a los poros que tienen un diámetro mayor que 20 Å) generalmente es al menos aproximadamente 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , más generalmente al menos aproximadamente 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Preferiblemente, el área superficial de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos es de aproximadamente 100 a aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , y aún más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 250  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En general, se prefieren los soportes que tienen superficies específicas altas porque tienden a producir un catalizador terminado que tienen una alta área superficial.

Se desean catalizadores terminados que muestren un volumen de poro suficiente, de modo que los reactantes sean capaces de penetrar en los poros del catalizador terminado. El volumen de poro del soporte puede variar mucho. En general el volumen de poro del soporte es al menos aproximadamente 0,1  $\text{cm}^3/\text{g}$  (volumen de poro por gramo de soporte), y generalmente al menos aproximadamente 0,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Generalmente, el volumen de poro es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y más generalmente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Preferiblemente, el volumen de poro del soporte es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , más preferiblemente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Los catalizadores que comprenden soportes con unos volúmenes de poro mayores que aproximadamente 2,5  $\text{cm}^3/\text{g}$  se fracturan con facilidad. Por otra parte, los catalizadores que comprenden soportes que tienen unos volúmenes de poro menores que 0,1  $\text{cm}^3/\text{g}$  tienden a tener superficies específicas pequeñas y, por tanto, baja actividad.

La penetración de los reactantes en los poros de los catalizadores terminales también se ve afectada por la distribución del tamaño de poro del soporte. Generalmente, al menos aproximadamente 60% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de al menos aproximadamente 20 Å. Preferiblemente, de aproximadamente 60% a aproximadamente 75% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen

un diámetro de al menos aproximadamente 20 Å.

Generalmente, al menos aproximadamente 20% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 Å. Preferiblemente, de aproximadamente 20% a aproximadamente 35% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de entre

5

aproximadamente 20 y aproximadamente 40 Å. Generalmente, al menos aproximadamente 25% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de al menos aproximadamente 40 Å. Preferiblemente, de aproximadamente 25% a aproximadamente 60% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de al menos aproximadamente 40 Å.

10

Generalmente, al menos aproximadamente 5% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de entre aproximadamente 40 Å y aproximadamente 60 Å. Preferiblemente, de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% del volumen de poro del soporte está formado por poros que tienen un diámetro de entre aproximadamente 40 Å y aproximadamente 60 Å.

Los soportes de carbono para su uso en la presente invención pueden adquirirse en el mercado en una serie de fuentes. A continuación se ofrece un listado de algunos de los carbonos activados que pueden utilizarse con esta invención: Darco G-60 Spec y Darco X (ICI-America, Wilmington, Del.); Norit SG Extra, Norit EN4, Norit EXW, Norit A, Norit Ultra-C, Norit ACX, y Norit de malla 4x14 (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, Fla.); GI-9615, VG-8408, VG-8590, NB-9377, XZ, NW, y JV (Barnebey-Cheney, Columbus, Ohio); BL Pulv., PWA Pulv., Calgon C 450, y PCB Fines (Pittsburgh Activated Carbon, Div. of Calgon Corporation, Pittsburgh, Pa.); P-100 (No. Amer. Carbon, Inc., Columbus, Ohio); Nuchar CN, Nuchar C-1000 N, Nuchar C-190 A, Nuchar C-115 A, y Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, Va.); Code 1551 (Baker and Adamson, Division of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, Fla.); calidad 235, calidad 337, calidad 517, y calidad 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Div., Nueva York, N.Y.); y Columbia SXAC (Union Carbide, Nueva York, N.Y.).

15

20

El metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo IB, grupo VB, grupo VIB, grupo VIIB, grupo VIII, metales de la serie de los lantánidos, y sus combinaciones. Los grupos de elementos, según se indican en la presente, se refieren al sistema de Chemical Abstracts Registry (CAS) para la numeración de los elementos de la Tabla Periódica (por ejemplo, el grupo VIII incluye, entre otros, hierro, cobalto, y níquel). En particular, el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobre, plata, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, rutenio, cerio, y sus combinaciones. En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición incluye una pluralidad de metales de transición (por ejemplo, cobalto y cerio).

25

30

En general, las composiciones de metal de transición incluyen el metal de transición en una forma no metálica (es decir, en un estado de oxidación que no es cero) combinado con nitrógeno, carbono, o carbono y nitrógeno en forma de un nitruro, carburo o carburo-nitruro de metal de transición, respectivamente. Las composiciones de metal de transición también pueden comprender un metal de transición libre en su forma metálica (es decir, en un estado de oxidación de cero). Las composiciones de metal de transición también pueden incluir composiciones de carburo-nitruro que tienen una fórmula empírica de  $CN_x$ , en la que x es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,7.

35

Generalmente, al menos aproximadamente 5% en peso del metal de transición está presente en un estado de oxidación que no es cero (por ejemplo, como parte de un nitruro de metal de transición, un carburo de metal de transición, o un carburo-nitruro de metal de transición), más generalmente al menos aproximadamente 20%, aún más generalmente al menos aproximadamente 30%, e incluso aún más generalmente al menos aproximadamente 40%. Preferiblemente, de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso del metal de transición está en un estado de oxidación que no es cero, más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% en peso, y aún más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 40% en peso del metal de transición está en un estado de oxidación que no es cero.

40

45

Para los catalizadores que incluyen una composición de metal de transición (por ejemplo, un nitruro de metal de transición) formada sobre un soporte de carbono, en general la composición de metal de transición comprende al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador. Generalmente, la composición de metal de transición comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso del catalizador, más generalmente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 15% en peso del catalizador, más generalmente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, y aún más generalmente de aproximadamente 1% a aproximadamente 12% en peso del catalizador. En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición comprende de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y en otras de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador.

50

Generalmente, el componente de metal de transición de la composición de metal de transición está presente en una

55

proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y aún más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el componente de metal de transición está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador.

El componente de nitrógeno de las composiciones de metal de transición que comprenden un metal de transición y nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, aún más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y aún más generalmente en una proporción de al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el componente de nitrógeno está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador, aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador.

En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición/nitrógeno comprende nitruro de cobalto. Este nitruro de cobalto generalmente tiene una fórmula empírica, por ejemplo, de  $\text{CoN}_x$ , en la que  $x$  generalmente es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, más generalmente de aproximadamente 0,25 a 2, y aún más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1. Generalmente, la proporción total de al menos un nitruro de cobalto que tiene dicha fórmula empírica (por ejemplo,  $\text{Co}_2\text{N}$ ) es al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador. Generalmente, la proporción total de todo el nitruro de cobalto que tiene dicha fórmula empírica es al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador.

En dichas realizaciones, el cobalto está generalmente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. En cierta realización, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador. También según estas realizaciones, el nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, y más generalmente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso del catalizador.

En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición/nitrógeno comprende nitruro de hierro. Este nitruro de hierro generalmente tiene una fórmula empírica, por ejemplo, de  $\text{FeN}_x$ , en la que  $x$  generalmente es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, más generalmente de aproximadamente 0,25 a 2, y aún más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1. Generalmente, la proporción total de al menos un nitruro de hierro que tiene dicha fórmula empírica (por ejemplo,  $\text{FeN}$ ) está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador. Generalmente, la proporción total de todos los nitruros de hierro que tienen dicha fórmula empírica es al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador.

En dichas realizaciones, el hierro está generalmente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 0,2% en peso del catalizador. Preferiblemente, el hierro está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1% en peso del catalizador. En ciertas realizaciones, el hierro está presente en una proporción de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y en otras, de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. También según estas realizaciones, el nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, y más generalmente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador.

En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición/nitrógeno comprende carburo de cobalto. Este carburo de cobalto generalmente tiene una fórmula empírica, por ejemplo, de  $\text{CoC}_x$ , en la que  $x$  generalmente es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, más generalmente de aproximadamente 0,25 a 2, y aún más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1. Generalmente, la proporción total de al menos un carburo de cobalto que tiene dicha fórmula estequiométrica (por ejemplo,  $\text{Co}_2\text{C}$ ) es de al menos aproximadamente

0,01% en peso del catalizador. Generalmente, la proporción total de todo el carburo de cobalto que tiene dicha fórmula empírica es al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador.

5 En dichas realizaciones, el cobalto está generalmente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. En ciertas realizaciones, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador.

10 En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición/nitrógeno comprende carburo de hierro. Este carburo de hierro generalmente tiene una fórmula empírica, por ejemplo, de  $\text{FeC}_x$ , en la que  $x$  generalmente es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, más generalmente de aproximadamente 0,25 a 2, y aún más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1. Generalmente, la proporción total de al menos un carburo de hierro que tiene dicha fórmula estequiométrica (por ejemplo,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) es de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador. Generalmente, la proporción total de todos los carburos de hierro que tienen dicha fórmula empírica es al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador.

15 En dichas realizaciones, el hierro está generalmente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el hierro está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1% en peso del catalizador.

Debe entenderse que la descripción de las composiciones de metal de transición que contienen hierro y cobalto en general se aplica a las composiciones de metal de transición que contienen otros metales de transición (por ejemplo, cerio) listadas anteriormente.

25 En diversas realizaciones, la composición de metal de transición incluye carburo de cobalto y nitruro de cobalto que tienen la fórmula empírica de  $\text{CoC}_x$  o  $\text{CoN}_x$ , respectivamente, en las que  $x$  es generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, más generalmente de aproximadamente 0,25 a 2, y aún más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1.

30 Generalmente, un carburo y un nitruro de cobalto que tienen esta fórmula empírica están cada uno presentes en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, y más generalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,5% en peso del catalizador. Generalmente, la proporción total de todos los carburos de cobalto que tienen dicha fórmula empírica es de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, mientras que la proporción total de todos los nitruros de cobalto que tienen dicha fórmula empírica es generalmente de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador.

35 En dichas realizaciones, el cobalto está generalmente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. En ciertas realizaciones, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador. También según dichas realizaciones, el nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y más generalmente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso del catalizador.

45 En ciertas realizaciones, la composición de metal de transición comprende carburo de hierro y nitruro de hierro que tienen una fórmula empírica de  $\text{FeC}_x$  o  $\text{FeN}_x$ , respectivamente, en las que  $x$  es generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2, y aún más generalmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1. Por ejemplo,  $\text{Fe}_3\text{C}$  puede estar presente y además, o como alternativa,  $\text{FeN}$  también puede estar presente.

50 Generalmente, un carburo y un nitruro de hierro que tienen esta fórmula empírica están cada uno presentes en una proporción de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador, y más generalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,5% en peso del catalizador. Generalmente, la proporción total de todos los carburos de hierro que tienen dicha fórmula empírica es de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, mientras que la proporción total de todos los nitruros de hierro que tienen dicha fórmula empírica es generalmente de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador.

55

En dichas realizaciones, el hierro está generalmente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el hierro está presente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. En ciertas realizaciones, el hierro está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador. También según dichas realizaciones, el nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y más generalmente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso del catalizador.

En diversas otras realizaciones, la composición de metal de transición que comprende un metal de transición, carbono, y nitrógeno incluye una composición de carburo-nitruro de metal de transición (por ejemplo, carburo-nitruro de cobalto). Por ejemplo, la composición de metal de transición puede incluir carburo-nitruro de cobalto. En dichas realizaciones, el cobalto generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y aún más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el cobalto está presente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. En ciertas realizaciones, el carburo-nitruro de cobalto puede estar presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador. También según dichas realizaciones, el nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y más generalmente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso del catalizador.

En diversas realizaciones, el catalizador puede comprender carburo de cobalto, nitruro de cobalto, y carburo-nitruro de cobalto. En dichas realizaciones, generalmente la proporción total de dichos carburos, nitruros y carburo-nitruros es de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y aún más generalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso del catalizador.

En diversas otras realizaciones, la composición de metal de transición puede incluir un carburo-nitruro de hierro. En dichas realizaciones, el hierro generalmente está presente presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, más generalmente al menos aproximadamente 0,2% en peso del catalizador, aún más generalmente al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y aún más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el hierro está presente en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1,5% en peso del catalizador. También según dichas realizaciones, el nitrógeno generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y más generalmente en una proporción de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2% en peso del catalizador.

En diversas realizaciones, el catalizador puede comprender carburo de hierro, nitruro de hierro, y carburo-nitruro de hierro. En dichas realizaciones, generalmente la proporción total de dichos carburos, nitruros y carburo-nitruros es de al menos aproximadamente 0,1% en peso del catalizador, y aún más generalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso del catalizador.

En diversas otras realizaciones, la composición de metal de transición comprende nitruro de cobalto y níquel, nitruro de cobalto y vanadio, nitruro de cobalto y cromo, nitruro de cobalto y manganeso, nitruro de cobalto y cobre, nitruro de cobalto y molibdeno, y nitruro de cobalto y wolframio.

También según la presente invención, la composición de metal de transición puede incluir una pluralidad de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en metales del grupo IB, grupo VB, grupo VIB, grupo VIIB, grupo VIII, metales de la serie de los lantánidos, y sus combinaciones. En particular, la composición de metal de transición puede incluir una pluralidad de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en cobre, plata, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, rutenio y cerio. Por ejemplo, la composición de metal de transición puede comprender nitruro de cobalto y cerio, carburo de cobalto y cerio y/o carburo-nitruro de cobalto y cerio. Otros carburo-nitruros bimetalicos presentes en las composiciones de metal de transición según la presente invención pueden estar en forma de carburo-nitruro de cobalto y hierro o carburo-nitruro de cobalto y cobre. Una de dichas composiciones de bi-metal de transición (por ejemplo, un nitruro de bi-metal de transición) puede estar presente en una proporción total de al menos aproximadamente 0,1% en peso y, más generalmente, en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso del catalizador. Una o más de dichas composiciones de bi-metal de transición (por ejemplo, nitruro, carburo y/o carburo-nitruro) pueden estar presentes en

una proporción total de al menos aproximadamente 0,1% en peso y, más generalmente, en una proporción de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso del catalizador.

5 En ciertas de estas realizaciones, la composición de metal de transición/carbono comprende un carburo de molibdeno. Generalmente, el carburo de molibdeno formado sobre el soporte de carbono como parte de la composición de metal de transición comprende un compuesto que tiene una fórmula estequiométrica de  $\text{Mo}_2\text{C}$ . En otras realizaciones, la composición de metal de transición/carbono comprende wolframio y carbono, y en una realización preferida comprende carburo de wolframio. Generalmente el carburo de wolframio formado sobre el soporte de carbono como parte de la composición de metal de transición comprende un compuesto que tiene la fórmula estequiométrica de  $\text{WC}$  o  $\text{W}_2\text{C}$ .

10 De modo similar, las composiciones de metal de transición/nitrógeno pueden comprender nitruro de molibdeno. Generalmente, cualquier nitruro de molibdeno formado sobre el soporte de carbono como parte de la composición de metal de transición comprende un compuesto que tiene la fórmula estequiométrica de  $\text{Mo}_2\text{N}$ . Las composiciones de metal de transición/nitrógeno formadas sobre el soporte de carbono pueden comprender wolframio y nitrógeno, y en una realización preferida comprenden nitruro de wolframio. Generalmente, cualquier nitruro de wolframio formado sobre el soporte de carbono como parte de la composición de metal de transición comprende un compuesto que tiene una fórmula estequiométrica de  $\text{W}_2\text{N}$ .

15 En diversas realizaciones que incluyen composiciones de metal de transición que comprenden una composición de metal de transición/carbono, una composición de metal de transición/nitrógeno, o ambas, en las que el metal de transición está seleccionado de molibdeno y wolframio, en general la composición de metal de transición comprende al menos aproximadamente 5% en peso de un catalizador que incluye una composición de metal de transición formada sobre un soporte de carbono (es decir, un soporte de carbono modificado). Estos soportes de carbono modificados son particularmente útiles como soportes de carbono modificados para catalizadores de la deshidrogenación formados depositando una fase activa que contiene un metal sobre el soporte de carbono modificado. Generalmente, la composición de metal de transición comprende de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso del catalizador, más generalmente de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% en peso del catalizador, y aún más generalmente de aproximadamente 10% a aproximadamente 12% en peso del catalizador. En general, el componente de metal de transición de la composición de metal de transición (es decir, molibdeno o wolframio y nitrógeno y/o carbono) comprende al menos aproximadamente 5% en peso del catalizador. Preferiblemente, el componente de metal de transición de la composición de metal de transición comprende de aproximadamente 8% a aproximadamente 15% en peso del catalizador.

Las composiciones de metal de transición depositadas sobre soportes de carbono según el anterior análisis pueden incorporarse en catalizadores que también contengan una fase activa que contiene un metal depositada sobre un soporte de carbono modificado que incluye dichas composiciones de metal de transición formadas sobre un soporte de carbono.

35 En procedimientos para formar una composición de metal de transición sobre el soporte de carbono, primero se forma un precursor de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono poniendo en contacto el soporte de carbono con un compuesto fuente que comprende el metal de transición a depositar.

40 En general, este compuesto fuente está en forma de una sal de metal de transición hidrosoluble seleccionada del grupo que consiste en haluros, sulfatos, acetatos, nitratos, sales de amonio, y sus combinaciones. Generalmente, el compuesto fuente está en forma de una sal de un metal de transición, tal como un haluro de metal de transición. Sin embargo, la selección de la sal del metal de transición no es crítica. Por ejemplo, para producir una composición de metal de transición que comprenda hierro, el compuesto fuente puede comprender un haluro de hierro (por ejemplo,  $\text{FeCl}_3$ ), sulfato de hierro (por ejemplo,  $\text{FeSO}_4$ ), acetato de hierro, una sal de amonio del hierro (por ejemplo,  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), o sus combinaciones. De modo similar, para producir una composición de metal de transición que comprenda cobalto, el compuesto fuente puede comprender un haluro de cobalto (por ejemplo,  $\text{CoCl}_2$ ), sulfato de cobalto (por ejemplo,  $\text{CoSO}_4$ ), acetato de cobalto, o sus combinaciones. De modo similar, para producir una composición de metal de transición que comprenda molibdeno o wolframio, las sales que contienen molibdeno o wolframio son preferiblemente hidrosolubles y están seleccionados, en general de las sales de sodio, potasio y amonio. La sal puede contener molibdeno como anión, por ejemplo, en forma de molibdato de amonio  $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  o molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). En el caso de una composición de metal de transición que comprenda wolframio, la sal del metal de transición puede seleccionarse de sales de wolframio que incluyen, por ejemplo, wolframato de sodio y ácido wolframofosfórico.

55 Para formar el precursor, un compuesto fuente se pone en contacto con el soporte de carbono o puede prepararse una mezcla que comprenda el compuesto fuente, por ejemplo, una disolución acuosa de una sal que comprenda al metal de transición, y el soporte de carbono se pone en contacto con dicha mezcla. De modo ventajoso, esto puede lograrse preparando una suspensión acuosa de un soporte de carbono en partículas en un medio líquido (por ejemplo, agua), y añadiendo a la suspensión la disolución acuosa que contiene la sal que comprende el metal de

transición. Como alternativa, una suspensión acuosa que contiene el soporte de carbono en partículas puede añadirse a una disolución acuosa que contiene la sal que comprende el metal de transición.

5 La cantidad de compuesto fuente que se pone en contacto con el soporte de carbono o que está presente en una suspensión que se pone en contacto con el soporte de carbono no es muy crítica. Globalmente, debe añadirse una cantidad adecuada de compuesto fuente a una suspensión que contenga el soporte de carbono para proporcionar un depósito suficiente de metal de transición. Generalmente, el compuesto fuente se añade a la suspensión del soporte de carbono a una velocidad de al menos aproximadamente 0,00005 moles/minuto, y más generalmente a una velocidad de aproximadamente 0,00005 a aproximadamente 0,0005 moles/minuto. Generalmente, el compuesto fuente está presente en una suspensión que contiene el compuesto fuente y un medio líquido en una proporción de al menos aproximadamente 0,01 g/litro, y más generalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g/litro. El soporte de carbono está presente generalmente en la suspensión en una proporción de al menos aproximadamente 1 g/litro, y más generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 g/litro. Preferiblemente, el compuesto fuente y el soporte de carbono están presentes en la suspensión a una proporción en peso de metal de transición/carbono en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, el compuesto fuente y el soporte de carbono están presentes en la suspensión a una proporción en peso de metal de transición/carbono en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10.

20 La velocidad de adición de la sal que contiene el metal de transición a la suspensión que contiene el soporte de carbono no es muy crítica, pero en general es de al menos aproximadamente 0,05 l/hora por l de suspensión (0,01 galones/hora por galón de suspensión) de sal añadida a la suspensión. Preferiblemente, se añade de aproximadamente 0,05 l/hora por l de suspensión (0,01 galones/hora por galón de suspensión) a aproximadamente 0,4 l/hora por l de suspensión (0,1 galones/hora por galón de suspensión), y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 l/hora por l de suspensión (0,026 galones/hora por galón de suspensión) a aproximadamente 0,2 l/hora por l de suspensión (0,052 galones/hora por galón de suspensión) de sal a la suspensión que contiene el soporte de carbono.

25 En ciertas realizaciones en las que la composición de metal de transición formada sobre el soporte de carbono incluye una composición que comprende molibdeno o wolframio y carbono, una composición que comprende molibdeno o wolframio y nitrógeno, o ambas, el procedimiento de depósito del precursor generalmente se realiza según el anterior análisis. Generalmente, se añade una suspensión acuosa de una sal que contiene molibdeno o wolframio a una suspensión acuosa de un soporte de carbono en partículas. Generalmente, la sal se añade a la suspensión del soporte de carbono a una velocidad de al menos aproximadamente 0,00005 moles/minuto, y más generalmente a una velocidad de aproximadamente 0,00005 a aproximadamente 0,0005 moles/minuto. Generalmente, la sal está presente en una suspensión que contiene la sal y un medio líquido en una proporción de al menos aproximadamente 0,1 g/litro, y más generalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 g/litro. El soporte de carbono generalmente está presente en la suspensión en una proporción de al menos aproximadamente 1 g/litro, y más generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 g/litro. Preferiblemente, la sal que contiene molibdeno o wolframio y el soporte de carbono están presentes en la suspensión a una proporción en peso de molibdeno/carbono o wolframio/carbono en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, la sal que contiene molibdeno o wolframio y el soporte de carbono están presentes en la suspensión a una proporción en peso de molibdeno/carbono o wolframio/carbono en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10. En general, se añade a la suspensión al menos aproximadamente 0,001 l de la disolución salina que contiene molibdeno o wolframio por gramo de soporte de carbono. Preferiblemente, se añade a la suspensión de aproximadamente 0,001 l a aproximadamente 0,05 l de la sal de metal de transición por gramo de soporte de carbono. La sal está presente generalmente en el medio acuoso en concentraciones al principio del depósito de precursor en las que se añade una suspensión del soporte de carbono a una disolución o suspensión que contiene el compuesto fuente. Como alternativa, estas concentraciones de compuesto fuente en general representan el total acumulado de compuesto fuente añadido a la suspensión del soporte de carbono en aquellas realizaciones en que la disolución o la suspensión del compuesto fuente se añade a la suspensión del soporte de carbono.

50 La velocidad de adición de la sal que contiene molibdeno o wolframio a la suspensión en estas realizaciones no es muy crítica, pero en general es de al menos aproximadamente 0,05 l/hora por l de suspensión (0,01 galones/hora por galón de suspensión) de sal añadida a la suspensión. Preferiblemente, se añade de aproximadamente 0,05 l/hora por l de suspensión (0,01 galones/hora por galón de suspensión) a aproximadamente 0,4 l/hora por l de suspensión (0,1 galones/hora por galón de suspensión), y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 l/hora por l de suspensión (0,026 galones/hora por galón de suspensión) a aproximadamente 0,2 l/hora por l de suspensión (0,052 galones/hora por galón de suspensión) de sal a la suspensión.

55 Se cree que el pH de la mezcla de la sal del metal de transición y el soporte de carbono con relación al punto de carga cero del carbono (es decir, en mezclas que tienen un pH de 3, por ejemplo, el carbono muestra una carga de cero, mientras que en mezclas que tienen un pH mayor que 3 o menor que 3, el carbono muestra una carga negativa

y una carga positiva, respectivamente) puede afectar a la formación del precursor que contiene el metal de transición. Puede seleccionarse una sal de metal de transición que tenga un componente metálico (por ejemplo, molibdeno) que muestre una carga positiva o negativa para proporcionar la unión entre el carbono y el metal basándose en el pH de la suspensión del soporte. Por ejemplo, en el caso del molibdato de amonio, la mayoría del molibdeno existirá en forma de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , independientemente del pH. Sin embargo, el pH de la suspensión puede afectar a la adsorción de  $\text{MoO}_4^{2-}$  sobre la superficie de carbono. Por ejemplo, cuando el carbono en la suspensión tiene un punto de carga cero a pH 3, una mayor proporción de  $\text{MoO}_4^{2-}$  será adsorbida sobre el carbono en una suspensión que tenga un pH 2 que la que sería adsorbida en una suspensión que tenga un pH de 5. En el caso del wolfamato de amonio o molibdato de amonio en una suspensión que tenga un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, sustancialmente todo el metal de transición es adsorbido sobre el soporte de carbono (es decir, menos de aproximadamente 0,001% del metal de transición permanece en la disolución salina). El pH de la suspensión puede controlarse mediante la adición de un ácido o de una base al mismo tiempo que la sal del metal de transición o después de completar la adición de la sal del metal de transición a la suspensión.

Como alternativa, el pH de la suspensión del compuesto fuente y el soporte de carbono y, por consiguiente, la carga del soporte de carbono, puede controlarse dependiendo de si el componente de metal de transición está presente como el catión o el anión del compuesto fuente. Así, cuando el metal de transición está presente como el catión del compuesto fuente, el pH de la suspensión preferiblemente se mantiene por encima de 3 para estimular la adsorción del metal de transición sobre la superficie del soporte de carbono. En ciertas realizaciones, el pH del medio líquido se mantiene a 7,5 o más.

En diversas realizaciones, el metal de transición está presente en el compuesto fuente como el catión (por ejemplo,  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{CoCl}_2$ ). A medida que aumenta el pH del medio líquido, el catión del metal de transición del compuesto fuente se hidroliza parcialmente. Por ejemplo, en el caso de  $\text{FeCl}_3$ , pueden formarse iones de hidróxido de hierro, tales como  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}$  o  $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ , y estos iones se adsorben sobre la superficie del soporte de carbono cargada negativamente. Preferiblemente, los iones se difunden hacia el interior de los poros y son adsorbidos y dispersados a través de la superficie del soporte de carbono, incluyendo el interior de las superficies de los poros. Sin embargo, si el pH del medio líquido aumenta con demasiada rapidez, el hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) precipitará en el medio líquido, y la conversión de los iones de hierro en hidróxido de hierro neutro elimina la atracción electrostática entre el hierro y la superficie del soporte de carbono y se reduce el depósito del hierro sobre la superficie del soporte. La precipitación del hidróxido de hierro hacia el medio líquido también puede impedir la dispersión de los iones de hierro a través de los poros de la superficie del soporte de carbono. Así, preferiblemente el pH del medio líquido se controla para evitar la rápida precipitación de los hidróxidos del metal de transición antes que se produzca un depósito suficiente del metal de transición sobre la superficie del soporte de carbono en virtud de la atracción electrostática entre los iones del metal de transición y la superficie del soporte de carbono. Después de que se haya producido un depósito suficiente de hierro sobre la superficie del soporte de carbono, el pH del medio líquido puede aumentar a mayor velocidad, puesto que una proporción reducida de hierro permanece en la masa de la fase líquida.

La temperatura del medio líquido también afecta a la velocidad de precipitación del metal de transición, y al depósito concomitante del metal de transición sobre el soporte de carbono. En general, la velocidad de precipitación aumenta a medida que la temperatura del medio aumenta. Generalmente, la temperatura del medio líquido durante la introducción del compuesto fuente se mantiene en un intervalo de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 30 °C, y más generalmente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 25 °C.

También según las realizaciones en las que el metal de transición está presente como el catión del compuesto fuente, después de completar la adición del compuesto fuente al medio líquido, tanto el pH como la temperatura del medio líquido puede aumentar. En ciertas realizaciones, el pH del medio líquido aumenta hasta al menos aproximadamente 8,5, en otras hasta al menos aproximadamente 9,0, y en otras realizaciones hasta al menos aproximadamente 9,0. En general, la temperatura del medio líquido aumenta hasta al menos aproximadamente 40 °C, más generalmente hasta al menos aproximadamente 45 °C, y aún más generalmente hasta al menos aproximadamente 50 °C. En general, la temperatura aumenta a una velocidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 °C/min, y más generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 °C/min.

Después de un aumento de la temperatura y/o del pH del medio líquido, generalmente el medio se mantiene bajo estas condiciones durante un periodo de tiempo adecuado para permitir el depósito suficiente de metal de transición sobre la superficie del soporte de carbono. Generalmente, el medio líquido se mantiene en estas condiciones durante al menos aproximadamente 2 minutos, más generalmente al menos aproximadamente 5 minutos, y aún más generalmente, al menos aproximadamente 10 minutos.

En ciertas realizaciones, la temperatura del medio líquido es de aproximadamente 25 °C y el pH del medio líquido se mantiene de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 8,0 durante la adición del compuesto fuente. Después de completar la adición del compuesto fuente, el medio líquido se agita de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 minutos mientras su pH se mantiene de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 8,5. La temperatura del medio

5 líquido entonces aumenta hasta una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 50 °C a una velocidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 °C/min, mientras que el pH del medio líquido se mantiene de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 8,5. El medio entonces se agita de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 minutos mientras la temperatura del medio líquido se mantiene de aproximadamente 40 °C aproximadamente 50 °C y el pH de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 8,0. La suspensión entonces se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 55 °C y su pH se ajusta de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 9,0, manteniéndose estas condiciones durante aproximadamente 15 a 25 minutos. Por último, la suspensión se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 65 °C y su pH se ajusta de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 9,5, manteniéndose estas condiciones durante aproximadamente 10 minutos.

15 Independientemente de la presencia del metal de transición en el compuesto fuente como un anión o como un catión, para estimular el contacto del soporte con el compuesto fuente de metal de transición y la transferencia de masa desde la fase líquida, la suspensión puede agitarse al mismo tiempo que se realiza la adición del compuesto fuente a la suspensión o después de completar la adición de la sal del metal de transición a la suspensión. De forma similar, el medio líquido puede agitarse antes, durante o después de las operaciones dirigidas a aumentar su temperatura y/o pH. Los medios adecuados para la agitación incluyen, por ejemplo, la remoción o el batido de la suspensión.

20 Para las composiciones de metal de transición que comprenden una pluralidad de metales, generalmente un único compuesto fuente que comprende todos los metales, o una pluralidad de compuestos fuente que contienen cada uno al menos uno de los metales, se pone en contacto con el soporte de carbono según el anterior análisis. El depósito de los precursores del componente de los metales de transición puede realizarse al mismo tiempo (es decir, poniendo en contacto el soporte de carbono con una pluralidad de compuestos fuente, conteniendo cada uno un metal de transición para el depósito de un precursor) o de modo secuencial (el depósito de un precursor seguido del depósito de uno o más precursores distintos) según el anterior análisis.

25 Después de que la sal del metal de transición se haya puesto en contacto con el soporte durante un tiempo suficiente para asegurar un depósito suficiente del compuesto o compuestos fuente y/o la formación de su derivado o derivados, la suspensión se filtra, el soporte se lava con una disolución acuosa y se deja secar. Generalmente, la sal se pone en contacto con el soporte durante al menos aproximadamente 0,5 horas y, más generalmente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 horas. En general, el soporte impregnado se deja secar durante al menos aproximadamente 2 horas. Preferiblemente, el soporte impregnado se deja secar aproximadamente 5 a aproximadamente 12 horas. El secado puede acelerarse poniendo en contacto el soporte de carbono impregnado con el aire a una temperatura en general de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 150 °C.

35 Un compuesto fuente o su derivado también puede formarse sobre el soporte de carbono mediante procedimientos de depósito de vapor en los que el soporte de carbono se pone en contacto con una mezcla que comprende una fuente de un metal de transición en fase de vapor. En el depósito de vapor químico, el soporte de carbono se pone en contacto con un compuesto metálico volátil seleccionado en general del grupo que consiste en haluros, carbonilos y compuestos organometálicos, que se descompone para producir un metal de transición adecuado para su formación sobre el soporte de carbono. Los ejemplos de compuestos de carbonilo metálicos adecuados incluyen  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , y  $\text{Co}(\text{CO})_4$ .

40 La descomposición del compuesto en general se produce sometiendo el compuesto a la luz o al calor. En el caso de una descomposición utilizando el calor, generalmente se requieren unas temperaturas de al menos aproximadamente 100 °C para la descomposición.

45 Puede advertirse que el compuesto precursor puede ser el mismo que el compuesto fuente, o puede ser diferente como resultado de que se produzca una transformación química durante el procedimiento de depósito y/o de otra forma antes del contacto con un compuesto que contiene nitrógeno, un compuesto que contienen carbono (por ejemplo, un hidrocarburo), o un compuesto que contienen nitrógeno y carbono. Por ejemplo, cuando un soporte de carbono poroso se impregna con una disolución acuosa de un compuesto fuente que comprende molibdato de amonio, el precursor normalmente es el mismo que el compuesto fuente. Pero cuando se emplean técnicas de depósito de vapor con un compuesto fuente, tal como un haluro de molibdeno, el precursor formado puede ser molibdeno metálico u óxido de molibdeno.

55 Independientemente del procedimiento para la formación del compuesto fuente o su derivado sobre el soporte de carbono, en ciertas realizaciones el soporte de carbono pretratado después se somete a un posterior tratamiento (por ejemplo, un tratamiento a temperatura programada) para formar una composición de metal de transición que comprende un metal de transición y nitrógeno, un metal de transición y carbono, o un metal de transición, nitrógeno y carbono, sobre el soporte de carbono. En general, el soporte de carbono pretratado se pone en contacto con un compuesto que contiene nitrógeno, un compuesto que contiene carbono, o un compuesto que contiene nitrógeno y carbono bajo ciertas condiciones (por ejemplo, temperatura elevada). En general, un lecho fijo o fluido que

comprende el soporte de carbono con el precursor depositado sobre el mismo, se pone en contacto con un compuesto que contiene nitrógeno y/o carbono. Preferiblemente, el soporte de carbono se estabiliza en un reactor de lecho fijo, y un compuesto que contiene nitrógeno, carbono, o nitrógeno y carbono en fase de vapor se pone en contacto con el soporte mediante el pase sobre el lecho del soporte de carbono y/o a través de este.

5 Cuando se desea una composición de metal de transición que comprende un metal de transición y nitrógeno, generalmente el soporte de carbono pretratado se pone en contacto con cualquiera de una diversidad de compuestos que contienen nitrógeno que pueden incluir amoníaco, una amina, un nitrilo, un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, o sus combinaciones. Estos compuestos que contienen nitrógeno están seleccionados, generalmente del grupo que consiste en amoníaco, dimetilamina, etilendiamina, isopropilamina, butilamina, melamina, acetonitrilo, propionitrilo, picolonitrilo, piridina, pirrol, y sus combinaciones.

10 Generalmente, el soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición depositado sobre el mismo se pone en contacto con una atmósfera nitrurizante que comprende un compuesto que contiene nitrógeno en fase de vapor tal como se indicó anteriormente. En una realización preferida, el compuesto que contiene nitrógeno comprende acetonitrilo. Generalmente, la atmósfera nitrurizante comprende al menos 15 aproximadamente 5% en volumen del compuesto que contiene nitrógeno, y más generalmente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en volumen del compuesto que contiene nitrógeno. En general, se ponen en contacto al menos aproximadamente 100 litros de compuesto que contiene nitrógeno por kg de carbono por hora (al menos aproximadamente 3,50 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono. Preferiblemente, se ponen en contacto de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 litros de 20 compuesto que contiene nitrógeno por kg de carbono por hora (de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 17,7 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono.

La atmósfera nitrurizante opcionalmente incluye otros componentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y gases inertes, tales como argón. El hidrógeno, cuando está presente, en general puede estar presente en una proporción de al menos aproximadamente 1% en volumen de hidrógeno, o más en general, de 25 aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en volumen de hidrógeno. Además, o como alternativa, la atmósfera nitrurizante generalmente comprende al menos aproximadamente 75% en volumen de argón, y más generalmente de aproximadamente 75% a aproximadamente 95% en volumen de argón. En ciertas realizaciones, la atmósfera nitrurizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera 30 nitrurizante comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,8 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono). En diversas otras realizaciones, la atmósfera nitrurizante comprende al menos aproximadamente 900 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera nitrurizante comprende de aproximadamente 1800 a 35 aproximadamente 4500 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 63 a aproximadamente 160 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono). En otras realizaciones, la atmósfera nitrurizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono), y al menos aproximadamente 900 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono).

El soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición sobre el mismo generalmente se pone en contacto con el compuesto que contiene nitrógeno en una zona de reacción de nitruro bajo una presión total no mayor que aproximadamente 103,42 kPa. Generalmente, la zona de reacción de nitruro está bajo una presión de aproximadamente 13,79 a aproximadamente 103,42 kPa. La presión parcial del compuesto que contiene 45 nitrógeno de la zona de reacción de nitruro generalmente no es mayor que aproximadamente 13,79 kPa, y más generalmente de aproximadamente 6,89 a aproximadamente 13,79 kPa. La presión parcial de cualquier cantidad de hidrógeno presente en la zona nitrurizante generalmente es menor que aproximadamente 6,89 kPa, y más generalmente de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 6,89 kPa.

50 Cuando se desea una composición de metal de transición que comprende un metal de transición y cobalto, generalmente el soporte de carbono pretratado se pone en contacto con una atmósfera carburizante que contiene un compuesto que contiene carbono que incluye, por ejemplo, hidrocarburos tales como metano, etano, propano, butano, y pentano.

Generalmente, el soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición depositado sobre el mismo se pone en contacto con una atmósfera carburizante que comprende un compuesto que contiene 55 carbono en fase de vapor. En una realización preferida, el compuesto que contiene carbono comprende metano. Generalmente, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 5% en volumen del compuesto que contiene carbono, y más generalmente de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en volumen del

compuesto que contiene carbono. En general, se ponen en contacto al menos aproximadamente 100 litros de compuesto que contiene carbono por kg de carbono por hora (al menos aproximadamente 3,50 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono por libra de soporte de carbono por hora) con el soporte de carbono. Preferiblemente, se ponen en contacto de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 litros de compuesto que contiene carbono por kg de carbono por hora (aproximadamente 7,0 a aproximadamente 17,7 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono por libra de soporte de carbono por hora) con el soporte de carbono.

La atmósfera carburizante opcionalmente incluye otros componentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y gases inertes, tales como argón y nitrógeno. El hidrógeno, cuando está presente, en general puede estar presente en una proporción de al menos aproximadamente 1% en volumen de hidrógeno, o más en general, de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en volumen. En ciertas realizaciones, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera carburizante comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,8 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono por hora).

En diversas otras realizaciones, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 900 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera carburizante comprende de aproximadamente 1800 a aproximadamente 4500 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 63 a aproximadamente 160 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono por hora).

En otras realizaciones, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono) y al menos aproximadamente 900 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono).

En diversas otras realizaciones, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 900 litros de nitrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de nitrógeno por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera carburizante comprende de aproximadamente 1800 a aproximadamente 4500 litros de nitrógeno por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 63 a aproximadamente 160 pies<sup>3</sup> de nitrógeno por libra de soporte de carbono por hora).

El soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición sobre el mismo, generalmente se pone en contacto con el compuesto que contiene carbono en una zona de reacción de carburo bajo una presión total no mayor que aproximadamente 103,42 kPa. Generalmente, la zona de reacción de carburo está bajo una presión de aproximadamente 13,79 a aproximadamente 10,3,42 kPa. La presión parcial del compuesto que contiene carbono de la zona de reacción de carburo generalmente no es mayor que aproximadamente 13,79 kPa, y más generalmente de aproximadamente 6,89 a aproximadamente 13,79 kPa. La presión parcial de cualquier cantidad de hidrógeno presente en la zona de reacción de carburo generalmente es menor que aproximadamente 13,79 kPa, y más generalmente de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 13,79 kPa.

En ciertas realizaciones, el soporte de carbono pretratado, que tiene un precursor de un compuesto de metal de transición sobre el mismo, puede tratarse para formar una composición de metal de transición que comprende carbono y nitrógeno y el metal de transición sobre el soporte de carbono. En dichas realizaciones, el compuesto precursor sobre el soporte puede ponerse en contacto con una "atmósfera carburizante-nitrurizante". Un procedimiento implica poner en contacto el soporte de carbono pretratado con un compuesto que contiene carbono y nitrógeno. Los compuestos que contienen carbono y nitrógeno adecuados incluyen aminas, nitrilos, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, o sus combinaciones. Estos compuestos que contienen carbono y nitrógeno en general están seleccionados del grupo que consiste en dimetilamina, etilendiamina, isopropilamina, butilamina, melamina, acetónitrilo, propionitrilo, picolonitrilo, piridina, pirrol, y sus combinaciones.

Generalmente, el soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición depositado sobre el mismo, se pone en contacto con una atmósfera carburizante-nitrurizante que comprende un compuesto que contiene carbono y nitrógeno en fase de vapor. Generalmente, la atmósfera carburizante-nitrurizante comprende al menos aproximadamente 5% en volumen de un compuesto que contiene carbono y nitrógeno, y más generalmente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en volumen de un compuesto que contiene carbono y nitrógeno. En general, se ponen en contacto al menos aproximadamente 100 litros de compuesto que contiene carbono y nitrógeno por kg de carbono por hora (al menos aproximadamente (al menos aproximadamente 3,50 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono y nitrógeno por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono. Preferiblemente, se ponen en contacto de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 litros de compuesto que contiene carbono y nitrógeno por kg de carbono por hora (de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 17,7 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono y nitrógeno por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono.

La atmósfera carburizante-nitruizante opcionalmente incluye otros componentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y gases inertes, tales como argón. El hidrógeno, cuando está presente, en general está presente en una proporción de al menos aproximadamente 1% en volumen, o más en general, de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en volumen. En ciertas realizaciones, la atmósfera carburizante-nitruizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera carburizante-nitruizante comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,8 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono por hora).

En diversas otras realizaciones, la atmósfera carburizante-nitruizante comprende al menos aproximadamente 900 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono). Preferiblemente, dicha atmósfera carburizante-nitruizante comprende de aproximadamente 1800 a aproximadamente 4500 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 63 a aproximadamente 160 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono).

En otras realizaciones, la atmósfera carburizante-nitruizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono), y al menos aproximadamente 900 litros de argón por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 31,5 pies<sup>3</sup> de argón por libra de soporte de carbono).

El soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición sobre el mismo, generalmente se pone en contacto con el compuesto que contiene carbono y nitrógeno en una zona de reacción de carburo-nitruro bajo una presión total no mayor que aproximadamente 103,42 kPa. Generalmente, la zona de reacción de carburo-nitruro está bajo una presión de aproximadamente 13,79 a aproximadamente 103,42 kPa. La presión parcial del compuesto que contiene carbono y nitrógeno de la zona de reacción de carburo-nitruro generalmente no es mayor que aproximadamente 13,79 kPa, y más generalmente de aproximadamente 6,89 a aproximadamente 13,79 kPa. La presión parcial de cualquier cantidad de hidrógeno presente en la zona de reacción de carburo-nitruro generalmente es menor que aproximadamente 6,89 kPa, y más generalmente de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 6,89 kPa.

Además, o como alternativa, un composición de metal de transición que comprende un metal de transición, carbono y nitrógeno puede formarse poniendo en contacto el soporte y el precursor con un compuesto que contiene nitrógeno, según se describió anteriormente, con el carbono de la composición del metal de transición derivado de la estructura de soporte.

En otras realizaciones, el soporte y el precursor de la composición de metal de transición pueden ponerse en contacto con un compuesto que contiene nitrógeno (por ejemplo, amoníaco) y un compuesto que contiene carbono (por ejemplo, metano), tal como se indicó anteriormente, para formar una composición de metal de transición que comprende un metal de transición, carbono y nitrógeno sobre el soporte de carbono.

En otras realizaciones, el soporte de carbono se pone en contacto con un compuesto que comprende un metal de transición, nitrógeno y carbono para formar sobre el mismo, un precursor de la composición de metal de transición (es decir, el compuesto fuente y el compuesto que contiene carbono y nitrógeno son proporcionados por una sola composición) y se calienta según la siguiente descripción para formar una composición de metal de transición que comprende un metal de transición, nitrógeno y carbono sobre un soporte de carbono. Generalmente, estas composiciones comprenden un complejo de coordinación que comprende ligandos orgánicos que contienen nitrógeno que incluyen, por ejemplo, ligandos orgánicos que contienen nitrógeno que incluyen anillos heterocíclicos de cinco o seis miembros que comprenden nitrógeno. En general, estos ligandos están seleccionados del grupo que consiste en porfirinas, derivados de porfirina, poliacrilonitrilo, ftalocianinas, pirrol, pirroles sustituidos, polipirroles, piridina, piridinas sustituidas, biperidilos, ftalocianinas, imidazol, imidazoles sustituidos, pirimidina, pirimidinas sustituidas, acetonitrilo, o-fenilendiaminas, biperidinas, ligandos salen, p-fenilendiaminas, ciclamos, y sus combinaciones. En ciertas realizaciones, el complejo de coordinación comprende ftalocianina (por ejemplo, ftalocianina de metal de transición) o un derivado de ftalocianina. Algunos de estos complejos de coordinación también se describen en la publicación internacional n° WO 03/068387 A1 y la publicación de solicitud de EEUU n° 2004/0010160 A1, cuyas descripciones completas se incorporan en la presente por referencia.

Para depositar el precursor de la composición de metal de transición en estas realizaciones, generalmente se prepara una suspensión que comprende el soporte de carbono y el complejo de coordinación que se agita durante el tiempo suficiente para la adsorción del compuesto de coordinación sobre el soporte de carbono. Generalmente, la suspensión contiene el soporte de carbono en una proporción de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 g/litro, y el compuesto de coordinación en una proporción de aproximadamente 2 a aproximadamente 5. Preferiblemente, el soporte de carbono y el compuesto de coordinación están presentes en una proporción en peso de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, y más preferiblemente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.

5 La formación de una composición de metal de transición sobre el soporte de carbono se realiza calentando el soporte y el precursor en presencia de una atmósfera descrita anteriormente (es decir, en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno, que contiene carbono, o que contiene nitrógeno y carbono). Generalmente, el soporte de carbono que tiene el precursor sobre el mismo, se calienta utilizando cualquiera de una diversidad de medios conocidos en la técnica que incluyen, por ejemplo, un horno de resistencia eléctrica o un horno de inducción.

10 En general, el precursor de la composición de metal transición puede contener una sal de metal de transición, un metal de transición parcialmente hidrolizado y/o un óxido de metal de transición. Por ejemplo, en el caso del hierro, el precursor puede comprender  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En general, el calentamiento del soporte de carbono que tiene un precursor de la composición de metal de transición sobre el mismo, forma la composición de metal de transición proporcionando la energía necesaria para reemplazar el enlace entre el metal de transición y el otro componente de la composición o composiciones del precursor por un enlace entre el metal de transición y nitrógeno, carbono, o carbono y nitrógeno. Además, o como alternativa, la composición de metal de transición puede formarse mediante la reducción del óxido de metal de transición para producir el metal de transición, que se combina con el carbono y/o el nitrógeno de la composición presente en la atmósfera nitrurizante, carburizante, o carburizante-nitrurizante con la que se pone en contacto el soporte de carbono para formar la composición de metal de transición.

15 Generalmente, el soporte se calienta hasta una temperatura de al menos aproximadamente 600 °C, más generalmente hasta una temperatura de al menos aproximadamente 700 °C, aún más generalmente hasta una temperatura de al menos aproximadamente 800 °C, y aún más generalmente, hasta una temperatura de al menos aproximadamente 850 °C para producir la composición de metal de transición.

20 La máxima temperatura a la cual se calienta el soporte no es muy crítica con la condición de que sea suficiente para producir un nitruro de metal de transición, un carburo de metal de transición, o un carburo-nitruro de metal de transición. El soporte puede calentarse hasta una temperatura mayor que 1000 °C, mayor que 1250 °C, o hasta aproximadamente 1500 °C. Sin embargo, se ha observado que puede producirse una grafitización del soporte de carbono si el soporte se calienta hasta una temperatura mayor que 900 °C o mayor que 1000 °C. La grafitización puede tener un efecto perjudicial sobre la actividad del catalizador. Así, preferiblemente el soporte se calienta hasta una temperatura no mayor que aproximadamente 1000 °C. Sin embargo, pueden prepararse catalizadores activos calentando el soporte y el precursor hasta temperaturas mayores que 1000 °C, independientemente de que pueda producirse grafitización. Preferiblemente, el soporte se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 1000 °C, más preferiblemente de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 975 °C, más preferiblemente de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 975 °C, aún más preferiblemente de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 975 °C, aún más preferiblemente de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 975 °C, y en especial hasta una temperatura de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 950 °C.

35 En el caso de una atmósfera carburizante que comprende un hidrocarburo (por ejemplo, metano), se ha observado que el calentamiento del soporte de carbono hasta una temperatura mayor que aproximadamente 700 °C puede provocar que se forme carbono polimérico sobre el soporte de carbono. Así, en ciertas realizaciones en las que se desea una composición de metal de transición que comprenda un metal de transición y carbono, puede resultar preferible formar dicha composición calentando el soporte hasta una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 700 °C. Sin embargo, debe entenderse que la formación de una composición de metal de transición que comprende un metal de transición y carbono se realiza a unas temperaturas mayores que 700 °C, y que este procedimiento produce soportes de carbono modificados adecuados para su uso según la presente invención, con la condición de que la  $T_{\text{max}}$  sea suficiente para la formación del carburo (por ejemplo, al menos 500 °C o al menos 600 °C).

45 De modo similar, la velocidad de calentamiento no es muy crítica. Generalmente, el soporte que tiene el precursor depositado sobre el mismo, se calienta a una velocidad de al menos aproximadamente 2 °C/minuto, más generalmente al menos aproximadamente 5 °C/minuto, aún más generalmente al menos aproximadamente 10 °C/minuto, y aún más generalmente a una velocidad de al menos aproximadamente 12 °C/minuto. En general, el soporte que tiene el precursor depositado sobre el mismo, se calienta a una velocidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 °C/minuto, y más generalmente a una velocidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 °C/minuto.

55 Un soporte de carbono que tienen una composición de metal de transición/nitrógeno y/o metal de transición/carbono formada sobre el mismo, puede actuar como soporte de carbono modificado para una fase activa que contiene metal eficaz para estimular la deshidrogenación de un alcohol. En diversas realizaciones, la fase activa que contiene metal comprende cobre.

En ciertas realizaciones de la presente invención, puede resultar deseable formar una composición de metal de transición que comprenda carbono o nitrógeno (es decir, un carburo o nitruro de metal de transición) que comprenda

molibdeno o wolframio (es decir, carburo de molibdeno, carburo de wolframio, nitruro de molibdeno, o nitruro de wolframio). Un procedimiento para formar estos carburos y nitruros implica una reducción de temperatura programada (TPR), que incluye poner en contacto el soporte y el precursor del metal de transición con una atmósfera carburizante (es decir, que contiene carbono) o nitruizante (es decir, que contiene nitrógeno) bajo las condiciones descritas a continuación. Debe entenderse que el siguiente análisis sobre la formación de composiciones de metal de transición que contienen molibdeno y wolframio no se limita al análisis indicado anteriormente sobre la formación de composiciones de metal de transición catalíticamente activas que comprenden al menos uno de numerosos metales de transición (incluyendo molibdeno y wolframio).

En realizaciones en las que se desea carburo de molibdeno o carburo de wolframio, generalmente una atmósfera carburizante comprende un hidrocarburo que tiene de 1 a 5 carbonos. En una realización preferida, el compuesto que contiene carbono comprende metano. Generalmente, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 5% en volumen del compuesto que contiene carbono, y más generalmente, de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en volumen del compuesto que contiene carbono. En general, se ponen en contacto al menos aproximadamente 100 litros de compuesto que contiene carbono por kg de carbono por hora (al menos aproximadamente 3,50 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono. Preferiblemente, se ponen en contacto de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 litros de compuesto que contiene carbono por kg de carbono por hora (de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 17,7 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene carbono por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono.

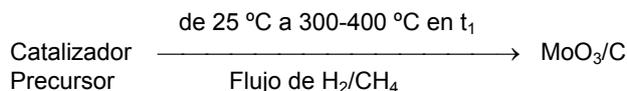
La atmósfera carburizante opcionalmente incluye otros componentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y gases inertes, tales como argón o nitrógeno. El hidrógeno, cuando está presente, en general está presente en una proporción de al menos aproximadamente 1% en volumen de hidrógeno, o más en general, de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en volumen de hidrógeno. En una de estas realizaciones, la atmósfera carburizante comprende al menos aproximadamente 10 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (al menos aproximadamente 0,35 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono por hora). Preferiblemente, dicha atmósfera carburizante comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 litros de hidrógeno por kg de soporte de carbono por hora (de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,8 pies<sup>3</sup> de hidrógeno por libra de soporte de carbono).

En las realizaciones en las que se desea un nitruro de molibdeno o un nitruro de wolframio, una atmósfera nitruizante en general comprende un compuesto que contiene nitrógeno, tal como amoníaco, y también puede incluir gases inertes, tales como argón y nitrógeno. Generalmente, la atmósfera nitruizante comprende al menos aproximadamente 5% en volumen de compuesto que contiene nitrógeno, y más generalmente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en volumen de compuesto que contiene nitrógeno. En general, se ponen en contacto al menos aproximadamente 100 litros de compuesto que contiene nitrógeno por kg de carbono por hora (al menos aproximadamente 3,50 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene nitrógeno por libra de carbono) con el soporte de carbono. Preferiblemente, se ponen en contacto de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 litros de compuesto que contiene nitrógeno por kg de carbono por hora (de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 17,7 pies<sup>3</sup> de compuesto que contiene nitrógeno por libra de carbono por hora) con el soporte de carbono. El hidrógeno, cuando está presente, en general está presente en una proporción de al menos aproximadamente 1% en volumen de hidrógeno, o más en general, de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en volumen de hidrógeno.

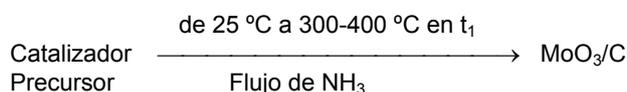
En diversas realizaciones en las que se desea una composición de metal de transición que comprenda molibdeno o wolframio, la temperatura de la atmósfera aumenta hasta una temperatura  $T_1$  que tiene un valor de al menos aproximadamente 250 °C, más generalmente 300 °C, durante un periodo de tiempo,  $t_1$ . Preferiblemente, la temperatura de la atmósfera aumenta de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C, y más preferiblemente aumenta de aproximadamente 275 °C a aproximadamente 325 °C durante  $t_1$ . Este periodo de tiempo ( $t_1$ ) necesario para aumentar la temperatura de  $T_0$  a  $T_1$  en general es de al menos aproximadamente 5 minutos. Generalmente,  $t_1$  es de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 minutos, y más generalmente de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 minutos. La velocidad de aumento de la temperatura durante  $t_1$  no es muy crítica, y en general es menor que 150 °C/min. Generalmente, la velocidad de aumento de la temperatura durante  $t_1$  es de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 °C/min, y más generalmente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C.

Durante  $t_1$ , el compuesto fuente o derivado de carburo o nitruro de metal de transición puede transformarse en un óxido intermedio formado sobre la superficie del soporte. El óxido intermedio formado durante  $t_1$  en general tiene una fórmula empírica de  $A_xO_y$ , en la que A es molibdeno o wolframio, dependiendo de la composición deseada para la composición de metal de transición. Generalmente, la proporción de x a y es de al menos aproximadamente 0,33:1, y preferiblemente de aproximadamente 0,33:1 a aproximadamente 1:1.

Por ejemplo, en la formación de una composición de metal de transición que comprenda molibdeno puede formarse un óxido intermedio según los siguientes procedimientos:



5



- 10 Las deshidrogenaciones que pueden ser estimuladas por catalizadores que incluyen un soporte de carbono modificado (es decir, un soporte de carbono que tiene una composición de metal de transición/nitrógeno y/o una composición de metal de transición/carbono formada sobre el mismo) que tiene una fase activa que contiene metal (por ejemplo, que contiene cobre) depositada sobre el mismo, se realizan generalmente en un entorno alcalino. El precursor del óxido de metal de transición que no se ha convertido en un carburo o un nitruro puede reaccionar con
- 15 un componente alcalino de dicho sistema de deshidrogenación o un componente alcalino de una disolución de revestimiento electrolítico del metal para formar una sal de metal de transición, debido a la inestabilidad del óxido, produciendo con ello la eliminación del metal de transición de la superficie del soporte de carbono. Por ejemplo, MoO<sub>3</sub> que no se ha convertido en carburo de molibdeno puede reaccionar con hidróxido de sodio según lo siguiente:



- 20 La eliminación de la sal del metal de transición de la superficie del soporte de carbono no resulta deseable porque puede comprometer a las propiedades catalíticas de la composición de metal de transición como tal y/o puede dar como resultado un menor depósito de la fase activa que contiene metal sobre la composición de metal de transición.

- Así, según las anteriores consideraciones, se desea convertir la mayor proporción posible de cualquier óxido de metal de transición formado durante una operación de carburización o de nitruración. Generalmente, al menos
- 25 aproximadamente 80%, más generalmente de aproximadamente 80% a aproximadamente 95% del óxido de metal de transición se convierte en la composición de metal de transición. Preferiblemente, no más de aproximadamente 5% en peso del precursor de óxido permanece sin convertir, más preferiblemente no más de aproximadamente 3% en peso del precursor de óxido permanece sin convertir, y aún más preferiblemente no más de aproximadamente 1% en peso del precursor de óxido permanece sin convertir.

- 30 Las consideraciones con respecto a la temperatura inicial (T<sub>0</sub>), la velocidad de aumento desde T<sub>0</sub> a T<sub>1</sub> (t<sub>1</sub>), el valor de T<sub>1</sub>, y la formación del precursor en general son las mismas con respecto a la formación de carburos y nitruros a partir del precursor o del óxido intermedio. Sin embargo, el resto del procedimiento de reducción de temperatura programada se diferencia en ciertas cuestiones importantes, basándose en si se desea un carburo o un nitruro.

- El siguiente análisis se refiere a la preparación de soportes de carbono modificados que pueden actuar como soporte
- 35 para una fase activa que contiene metal en un catalizador útil para estimular la deshidrogenación de un alcohol. Después del periodo inicial de aumento de la temperatura, t<sub>1</sub>, que generalmente produce la formación del precursor de óxido de metal de transición, la temperatura de la atmósfera carburizante (es decir, carburización) aumenta desde T<sub>1</sub> hasta una temperatura máxima (T<sub>max</sub>) durante la cual se forma un carburo de metal de transición que contiene molibdeno o wolframio sobre la superficie del soporte de carbono mediante la reducción del precursor de óxido de
- 40 metal de transición.

Generalmente, T<sub>max</sub> es al menos aproximadamente 500 °C, más generalmente al menos aproximadamente 600 °C, aún más generalmente al menos aproximadamente 700 °C y aún más generalmente al menos aproximadamente 800 °C o al menos aproximadamente 850 °C. Preferiblemente, T<sub>max</sub> es de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 1000 °C, y aún más preferiblemente de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 950 °C.

- 45 En el caso de una atmósfera carburizante que comprende un hidrocarburo (por ejemplo, metano), se ha observado que el calentamiento del soporte de carbono a unas temperaturas mayores que 700 °C puede provocar la formación de carbono polimérico sobre el soporte de carbono. Así, en ciertas realizaciones en las que se desea una composición de metal de transición que comprenda un metal de transición y carbono, puede resultar preferible formar dicha composición calentando el soporte hasta unas temperaturas de aproximadamente 600 °C a
- 50 aproximadamente 700 °C. Sin embargo, debe entenderse que la formación de una composición de metal de transición que comprende un metal de transición y carbono se realiza a unas temperaturas mayores que 700 °C, y que este procedimiento produce soportes de carbono modificados adecuados para su uso según la presente invención, con la condición de que la T<sub>max</sub> sea suficiente para la formación del carburo (por ejemplo, al menos 500 °C

o al menos 600 °C).

5 En ciertas realizaciones para atmósferas carburizantes que comprenden, por ejemplo, metano, el precursor se calienta hasta 650 °C a una velocidad de al menos 2 °C/min. Aunque no es muy crítico, generalmente el precursor se calienta hasta  $T_{\max}$  a lo largo de un periodo de tiempo ( $t_2$ ) de al menos aproximadamente 10 minutos, y más generalmente de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 minutos, y aún más generalmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos. La velocidad a la cual la temperatura aumenta desde  $T_1$  a  $T_{\max}$  no es muy crítica, pero en general es de al menos aproximadamente 2 °C/min. Generalmente, esta velocidad es de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 °C/min, y más generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 °C/min.

10 Después de que la atmósfera que se pone en contacto con el precursor que contiene óxido alcance la  $T_{\max}$ , la temperatura de la atmósfera se mantiene en general a  $T_{\max}$  durante un tiempo suficiente para asegurar la reducción deseada del óxido de metal de transición para formar un carburo de metal de transición. Generalmente, este tiempo de mantenimiento a  $T_{\max}$ ,  $t_3$ , durante el cual la temperatura permanece a  $T_{\max}$ , es de al menos aproximadamente 1 hora y puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 horas; sin embargo, preferiblemente debe tenerse  
15 cuidado de asegurar que  $t_3$  no tenga una duración como para que se forme carbono polimérico sobre el soporte de carbono en cantidades que afecten de modo adverso a la actividad del catalizador. Preferiblemente,  $t_3$  es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 horas.

20 En general, el óxido de metal de transición intermedio se pone en contacto con el hidrocarburo bajo condiciones que evitan sustancialmente la producción de carbono polimérico sobre la superficie del carburo de metal de transición.

25 El óxido de metal de transición generalmente se pone en contacto con el hidrocarburo en una zona de reacción de carburo bajo una presión total no mayor que aproximadamente 103,42 kPa. Generalmente, la zona de reacción de carburo está bajo una presión de aproximadamente 13,79 a aproximadamente 10,342 kPa. La presión parcial del hidrocarburo de la zona de reacción de carburo generalmente no es mayor que aproximadamente 13,79 kPa, y más generalmente de aproximadamente 6,89 a aproximadamente 13,79 kPa.

30 Tanto  $T_{\max}$  como el tiempo de mantenimiento a  $T_{\max}$ ,  $t_3$  afectan directamente a la formación de carburo, controlándose ambas condiciones para proporcionar la suficiente formación de carburo. Sin embargo, la seguridad de que ambas condiciones están dentro de un intervalo preferido proporciona condiciones aún más preferidas para la formación del carburo. Así, en una realización particularmente preferida,  $T_{\max}$  es de aproximadamente 625 °C a aproximadamente 675 °C, mientras que  $t_3$  es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 horas.

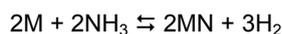
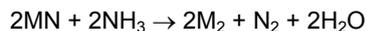
35 Después del periodo inicial de aumento de la temperatura,  $t_1$ , que generalmente da como resultado la formación de un óxido de metal de transición, la temperatura de la atmósfera nitrurizante (es decir, nitruración) aumenta desde  $T_1$  hasta una temperatura máxima ( $T_{\max}$ ) para formar el nitruro de metal de transición que contiene molibdeno o wolframio. En contraste con el procedimiento descrito anteriormente para la formación del carburo, la temperatura de la atmósfera nitrurizante entonces aumenta desde  $T_1$  hasta una temperatura máxima ( $T_{\max}$ ) de al menos aproximadamente 700 °C para producir el nitruro, puesto que se ha observado que a unas temperaturas menores que 700 °C, la formación de nitruro no es sustancialmente completa. Sin embargo, a medida que la atmósfera nitrurizante se aproxima a unas temperaturas de aproximadamente 900 °C y mayores, el nitruro metálico puede ser  
40 reducido por el hidrógeno producido mediante la descomposición del gas nitrurizante. Así,  $T_{\max}$  es preferiblemente de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 900 °C, más preferiblemente de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 850° C, y aún más preferiblemente de aproximadamente 725 °C a aproximadamente 800 °C. Aunque no es muy crítico, generalmente el precursor que contiene óxido se calienta hasta  $T_{\max}$  a lo largo de un periodo de tiempo ( $t_2$ ) de al menos aproximadamente 15 minutos, más generalmente de aproximadamente 15 a aproximadamente 250 minutos, y aún más generalmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos.  
45 La velocidad a la cual aumenta la temperatura desde  $T_1$  a  $T_{\max}$  no es muy crítica, pero en general es de al menos aproximadamente 2 °C/min. Generalmente, esta velocidad es de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 °C/min, y más generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 °C/min.

50 Después de que la atmósfera que se pone en contacto con el precursor que contiene óxido alcance la  $T_{\max}$ , la temperatura de la atmósfera se mantiene en general a  $T_{\max}$  durante un tiempo suficiente para asegurar la reducción deseada del óxido de metal de transición para formar un nitruro de metal de transición. Generalmente, este periodo de tiempo,  $t_3$ , durante el cual la temperatura permanece a  $T_{\max}$ , es de al menos aproximadamente 1 hora. Preferiblemente,  $t_3$  es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas, y más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 4 horas.

55 Al igual que con la formación del carburo, tanto la  $T_{\max}$  como el tiempo de mantenimiento a  $T_{\max}$ ,  $t_3$  afectan directamente a la formación de nitruro, controlándose ambas condiciones para proporcionar la suficiente formación de nitruro. Sin embargo, la seguridad de que ambas condiciones están dentro de un intervalo preferido proporciona

condiciones aún más preferidas para la formación del nitruro. Así, en una realización particularmente preferida,  $T_{\max}$  es de aproximadamente 725 °C a aproximadamente 800 °C, mientras que  $t_3$  es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas.

5 Se ha observado que durante la reducción de temperatura controlada utilizada para producir un nitruro de metal de transición en la que la atmósfera que contiene nitrógeno comprende amoníaco, el nitruro de metal de transición formado de esta manera (por ejemplo, nitruro de molibdeno) puede reducirse para formar el metal de transición libre.



10 Esta reacción generalmente se produce cuando la reacción de nitruración se completa (es decir, sustancialmente todo el precursor de óxido se ha reducido al nitruro) y es probable que aparezca cuando la  $T_{\max}$  alcance temperaturas más altas (es decir, mayores que 900 °C). Aunque estas reacciones pueden producir el nitruro de metal de transición deseado mediante una reacción directa entre el metal de transición libre y amoníaco, preferiblemente se evitan las condiciones para la nitruración de amoníaco directa del metal de transición libre, debido a la posibilidad de la reducción inversa del nitruro por el hidrógeno. Este generalmente se controla manteniendo la  $T_{\max}$  durante la nitruración por debajo de la temperatura que acelera la descomposición del amoníaco para formar hidrógeno, evitando con ello la formación inversa del metal de transición libre mediante la reducción del nitruro por el hidrógeno.

15 El contacto de una atmósfera carburizante o nitrurizante con el soporte puede producirse a través del flujo de una fase gaseosa dentro de una cámara de reacción de lecho fluido a una velocidad espacial de al menos aproximadamente  $0,01 \text{ sg}^{-1}$ . El flujo de la fase gaseosa de la atmósfera carburizante o nitrurizante dentro de una cámara de reacción de lecho fluido no es muy crítico, y puede realizarse a una velocidad espacial de aproximadamente  $0,01$  a aproximadamente  $0,50 \text{ sg}^{-1}$ . Aunque la formación del carburo y nitruro se realiza con facilidad en un amplio intervalo de caudales de la fase gaseosa, el caudal puede aumentar para que inicialmente la difusión del compuesto fuente hacia el interior de los poros del soporte sea mayor para acelerar la formación del carburo o nitruro, y para reducir el tiempo necesario de mantenimiento de la temperatura a  $T_{\max}$  para asegurar la suficiente formación de carburo o nitruro.

20 Además, de la reducción de temperatura programada pueden emplearse otros procedimientos para producir un carburo de metal de transición (por ejemplo, molibdeno o wolframio). Por ejemplo, un soporte de carbono que tenga un precursor formado sobre su superficie según la anterior descripción puede ponerse en contacto con un gas inerte a una temperatura que varía de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1400 °C. Se cree que el precursor es reducido por el soporte de carbono bajo condiciones de alta temperatura, y que el precursor reacciona con el soporte de carbono para formar un carburo sobre la superficie del soporte. El gas inerte puede seleccionarse del grupo que consiste en argón, nitrógeno y helio.

30 Otro procedimiento incluye poner en contacto un compuesto metálico volátil y un soporte de carbono a una temperatura que varía de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1400 °C para reducir el compuesto metálico volátil que después reacciona con el soporte de carbono para formar un carburo. El compuesto metálico volátil generalmente es un compuesto organometálico.

40 Un soporte de carbono que tiene un precursor formado sobre su superficie también puede ponerse en contacto con hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1200 °C (generalmente, de aproximadamente 800 °C) para reducir el precursor que reacciona con el soporte de carbono para formar un carburo sobre la superficie del soporte de carbono.

El tiempo hasta alcanzar la temperatura máxima, la propia temperatura máxima o el tiempo para mantener la temperatura al máximo no son muy críticos y pueden variar mucho según cualquiera de estos procedimientos.

45 Se ha observado que el rendimiento y la estabilidad (por ejemplo, la resistencia a la lixiviación bajo condiciones de deshidrogenación alcalina o de revestimiento electrolítico del metal) del carburo producido utilizando las alternativas a la reducción de temperatura programada descritas anteriormente son menores, comparado con los carburos producidos utilizando la reducción de temperatura programada. Así, la reducción de temperatura programada es el procedimiento preferido para la formación del carburo.

50 La formación de un carburo y nitruro de metal de transición (por ejemplo, molibdeno o wolframio) sobre la superficie del soporte de carbono puede producirse en general según el anterior análisis. Un ejemplo de preparación es la formación de un carburo y nitruro de metal de transición (por ejemplo, molibdeno o wolframio) sobre la superficie de un soporte de carbono que tiene un precursor que contiene molibdeno o wolframio depositado sobre el mismo, según

5 se describió anteriormente. Uno de estos procedimientos implica someter un soporte de carbono a altas temperaturas (por ejemplo, de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 1000 °C) en presencia de un ligando orgánico que contiene carbono y nitrógeno para formar un carburo y un nitruro sobre la superficie del soporte. Los posibles ligandos incluyen, por ejemplo, una porfirina de metal de transición o un compuesto organometálico de molibdeno que contiene nitrógeno (por ejemplo, un compuesto de piridina-molibdeno).

10 En otro procedimiento alternativo para preparar un soporte de carbono modificado que comprende un carburo de metal de transición y un nitruro de metal de transición, se forma un nitruro que contiene un metal de transición (por ejemplo, que contiene molibdeno o wolframio) según cualquier de los esquemas de procedimientos descritos anteriormente para tal fin, tras lo cual el nitruro se pone en contacto con un hidrocarburo o una mezcla que comprende un hidrocarburo e hidrógeno. Así, se forma una composición que contiene un carburo y un nitruro sobre la superficie del soporte de carbono en virtud de la conversión de sólo una parte del nitruro. El resto del nitruro se asegura manteniendo unas condiciones bajo las cuales la conversión del nitruro en carburo es incompleta, por ejemplo, limitando la  $T_{\max}$  o limitando el tiempo de mantenimiento a  $T_{\max}$ .

15 En la composición de metal de transición/nitrógeno, o la composición de metal de transición/nitrógeno/carbono, se cree que el metal de transición está unido a los átomos de nitrógeno mediante enlaces de coordinación. En al menos ciertas realizaciones del procedimiento para preparar el catalizador, un compuesto que contiene nitrógeno puede hacerse reaccionar con el sustrato de carbono, y el producto de esta reacción después se hace reaccionar con un compuesto fuente del metal de transición o un compuesto precursor para producir una composición de metal de transición en el que el metal se coordina con el nitrógeno. Se cree que la reacción del compuesto que contiene nitrógeno con el sustrato de carbono es característica de muchas, sino de la mayoría de las realizaciones del procedimiento para preparar la composición de metal de transición, pero puede asegurarse poniendo en contacto inicialmente un sustrato de carbono con el compuesto que contiene nitrógeno bajo condiciones de pirólisis en ausencia del metal de transición o de su fuente, y después enfriando el carbono que contiene N pirolizado, impregnando el carbono que contiene N enfriado con un compuesto precursor del metal de transición, y de nuevo pirolizando. Según este procedimiento alternativo, durante la primera etapa de pirolisis, el carbono puede ponerse en contacto con un gas que contiene nitrógeno, tal como amoníaco o acetonitrilo, a una temperatura mayor que 700 °C, generalmente de aproximadamente 900 °C. La segunda etapa de pirolisis puede realizarse en presencia de un gas inerte o reductor (por ejemplo, hidrógeno y/u otro compuesto que contenga nitrógeno) bajo las condiciones de temperatura descritas en la presente para la preparación de una composición de metal de transición/nitrógeno o de una composición de metal de transición/nitrógeno/carbono sobre un soporte de carbono. De modo conveniente, ambas etapas de pirolisis puede realizarse haciendo pasar un gas con la composición apropiada a través de un lecho fijo o fluido que comprende un sustrato de carbono en partículas.

35 Cuando el nitrógeno se combina con el sustrato de carbono, se entiende que los átomos de nitrógeno sobre el soporte de carbono son generalmente de tipo piridínico, en los que el nitrógeno aporta un electrón n al carbono del soporte, por ejemplo, al plano de grafeno del carbono, dejando una pareja de electrones no compartidos para la coordinación con el metal de transición. También se prefiere que la concentración del metal de transición sobre el soporte no sea sustancialmente mayor que la necesaria para saturar los sitios de coordinación del átomo de nitrógeno sobre el carbono. Aumentando la concentración de metal de transición por encima de este nivel puede dar como resultado la formación de partículas de valencia cero (forma metálica) del metal de transición, que se cree que son catalíticamente inactivas en al menos ciertas reacciones. La formación de partículas de metal de transición de valencia cero sobre la superficie también puede inducir la grafitización alrededor de las partículas metálicas. Aunque el grafito en sí mismo puede poseer actividad catalítica en ciertas reacciones, la grafitización reduce la superficie específica eficaz, un efecto que si es excesivo puede comprometer la actividad del catalizador.

45 En el caso de catalizadores que también incluyan una fase activa que contiene metal formada sobre un soporte de carbono modificado (es decir, un soporte de carbono que tenga una composición de metal de transición formada sobre el mismo), se desea un soporte de carbono modificado que tenga una alta área superficial para proporcionar una alta área superficial adecuada para el depósito del metal. Así, los soportes de carbono modificados generalmente tienen una área superficial de Langmuir de al menos aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g antes del depósito del metal sobre ellos. Preferiblemente, el área superficial de Langmuir de un soporte de carbono modificado es al menos aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g antes del depósito del metal sobre el mismo. Preferiblemente, el área superficial del soporte modificado es al menos aproximadamente 30% del área superficial del soporte antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, y más preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 70% del área superficial del soporte antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono.

55 El área superficial de los microporos de los soportes de carbono modificados de la presente invención (es decir, el área superficial atribuida a los poros que tienen un diámetro menor que 20 Å) generalmente es al menos aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g, y más generalmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g.

5 Preferiblemente, el área superficial de Langmuir de los microporos del soporte modificado es al menos aproximadamente 20% del área superficial del soporte antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 50%, y aún más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 50% del área superficial de Langmuir de los microporos del soporte antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono.

10 El área superficial de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos de los soportes de carbono modificados de la presente invención (es decir, el área superficial atribuida a los poros que tienen un diámetro mayor que 20 Å) generalmente es al menos aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g, y más generalmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, el área superficial de Langmuir combinada de los microporos y mesoporos es de al menos aproximadamente 40% del área superficial del soporte antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, y más preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 70% del área superficial del soporte antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono.

15 Los soportes de carbono modificados preparados según el procedimiento de la presente invención de forma similar muestran preferiblemente unos volúmenes de poro suficientes para permitir la difusión de los reactantes hacia el interior de los poros del catalizador terminado. Así, preferiblemente un soporte de carbono modificado que comprende una composición de metal de transición/carbono (es decir, un carburo de metal de transición) tiene un volumen de poro total de al menos aproximadamente 0,50 cm<sup>3</sup>/g, y más preferiblemente un volumen de poro de al menos aproximadamente 0,60 cm<sup>3</sup>/g.

20 Además del volumen de poro global, la distribución del volumen de poro de los soportes de carbono modificados de la presente invención preferiblemente conduce a una difusión de los reactantes hacia el interior de los poros del catalizador terminado. Preferiblemente, los poros que tienen un diámetro menor que aproximadamente 20 Å constituyen no más de aproximadamente 45% del volumen de poro global del soporte de carbono modificado, y más preferiblemente, no más de aproximadamente 30% del volumen de poro global. Los poros que tienen un diámetro mayor que aproximadamente 20 Å preferiblemente constituyen al menos aproximadamente 60% del volumen de poro global del soporte de carbono modificado, y más preferiblemente al menos aproximadamente 65% del volumen de poro global.

30 Se ha observado que los "mesoporos" (es decir, los poros que tienen un diámetro de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 Å) permiten una difusión adecuada de los reactantes hacia el interior de los poros de un soporte de carbono modificado. Así, preferiblemente los mesoporos constituyen al menos aproximadamente 25% del volumen de poro global, y más preferiblemente al menos aproximadamente 30% del volumen de poro global. Los macroporos (es decir, los poros que tienen un diámetro mayor que aproximadamente 50 Å) también muestran una difusión adecuada de los reactantes hacia el interior de los poros del soporte de carbono modificado. Así, preferiblemente estos poros constituyen al menos aproximadamente 5% del volumen de poro global, y más preferiblemente al menos aproximadamente 10% del volumen de poro global del catalizador.

40 Los catalizadores para su uso según la presente invención pueden incluir una fase activa que contiene un metal adecuada para catalizar reacciones tales como, por ejemplo, la deshidrogenación de alcoholes primarios, depositada sobre un soporte de carbono modificado preparado tal como se describió anteriormente. Esta fase activa que contiene metal puede comprender un metal seleccionado del grupo que consiste en metales del grupo IB y del grupo VIII. En diversas realizaciones, el metal está seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel, platino, y paladio con níquel, platino, o paladio como soporte para una fase activa que contiene cobre.

45 En el caso de la deshidrogenación de un alcohol primario, la fase activa que contiene metal preferiblemente comprende cobre. El siguiente análisis se centra en catalizadores que contienen cobre. No obstante, debe reconocerse que este análisis se aplica en general a los catalizadores que contienen otros metales (por ejemplo, níquel, platino, y paladio).

El cobre puede depositarse sobre la superficie del soporte de carbono modificado (es decir, el soporte de carbono que tiene una composición de metal de transición, tal como se describió anteriormente, formada sobre el mismo) mediante diferentes procedimientos que incluyen, por ejemplo, revestimiento no electrolítico y revestimiento electrolítico.

50 El revestimiento electrolítico en general implica hacer pasar una corriente eléctrica a través de una disolución de revestimiento que comprende el metal que se va a revestir, que está en contacto con un cátodo que comprende el soporte de carbono modificado. Un procedimiento alternativo para el revestimiento de metales electrolítico implica el uso de un "electrodo en suspensión", tal como el descrito por Kastening *et al.* Véase Design of a slurry electrode reactor system, Journal of Applied Electrochemistry (1997), 27, 147-152. El revestimiento utilizando un electrodo en suspensión se realiza utilizando un ánodo metálico (por ejemplo, cobre) y un cátodo en suspensión que comprende un electrodo alimentador en una suspensión del soporte de carbono modificado. El revestimiento se realiza mediante

la oxidación del ánodo de cobre provocada por la liberación de electrones hacia el circuito externo y la reducción de los iones de cobre resultantes por los electrones suministrados por el cátodo alimentador.

5 El siguiente análisis se centra en el revestimiento no electrolítico puesto que es la técnica preferida debido a su sencillez y bajo coste. El revestimiento no electrolítico se realiza mediante la reducción de los iones metálicos (por ejemplo, iones de cobre) para producir el metal mediante un agente reductor externo en una disolución que está en contacto con el soporte de carbono modificado. Según la presente invención, la disolución de revestimiento en general comprende un medio de revestimiento acuoso que comprende una sal hidrosoluble del metal que se va a depositar, un agente reductor, y un retardante que inhibe la reducción de los iones metálicos (por ejemplo, iones cúpricos) antes del contacto con el soporte de carbono modificado. El retardante puede ser, por ejemplo, un agente quelante (es decir, un compuesto de coordinación) que inhibe la reducción de los iones metálicos formando un compuesto de coordinación con los iones metálicos que se van a depositar para retrasar su reducción por el agente reductor hasta que la sal metálica se haya puesto en contacto con el soporte de carbono modificado. La disolución de revestimiento puede contener otros ingredientes que incluyen, por ejemplo, un hidróxido alcalino y otros aditivos de formulación, tales como estabilizantes, tensioactivos, y agentes abrillantadores y humectantes. La disolución de revestimiento generalmente es estable (es decir, permanece como una mezcla bien dispersada) durante largos periodos de tiempo (por ejemplo, una semana o más) y, así, proporciona la ventaja de ser adecuada para su uso en múltiples operaciones de revestimiento. Generalmente, el pH del medio acuoso es de aproximadamente 7 a aproximadamente 14.

20 En el caso del cobre, las sales hidrosolubles del medio acuoso preferiblemente están seleccionadas del grupo que consiste en sales de cloruro de cobre, nitrato de cobre y sulfato de cobre. En una realización preferida, la sal hidrosoluble comprende sulfato de cobre. Aunque la concentración de la sal hidrosoluble en el medio acuoso no es muy crítica, para ayudar a que se produzca el suficiente depósito del metal evitando al mismo tiempo un exceso de precipitación, generalmente la concentración salina en el medio acuoso no es mayor que aproximadamente 20% en peso. Preferiblemente, la concentración salina en el medio acuoso es de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 8% a aproximadamente 10%. En general, el medio acuoso comprende al menos aproximadamente 0,2 g de sal de cobre por g de soporte de carbono modificado puesto en contacto con el medio acuoso, y no más de aproximadamente 1,5 g de sal de cobre por g de soporte de carbono modificado puesto en contacto con el medio acuoso.

30 Puede utilizarse una amplia gama de agentes reductores que incluyen, por ejemplo, hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y otros aldehídos, ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), sales del ácido fórmico, sales de borohidruro (por ejemplo, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )), sales de borohidruros sustituidos (por ejemplo, triacetoxiborohidruro de sodio ( $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{BH}$ )), alcóxido de sodio, dimetilborano (DMAB), e hidrazina ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ). En una realización preferida, el agente reductor comprende formaldehído. El agente reductor generalmente está presente en el medio acuoso en la cantidad estequiométrica requerida para la reducción de todos o de una parte sustancial de los iones metálicos presentes en el medio acuoso. La concentración del agente reductor en el medio acuoso generalmente no es mayor que aproximadamente 1% en peso de la disolución de revestimiento global, y más generalmente no más de aproximadamente 0,5% en peso.

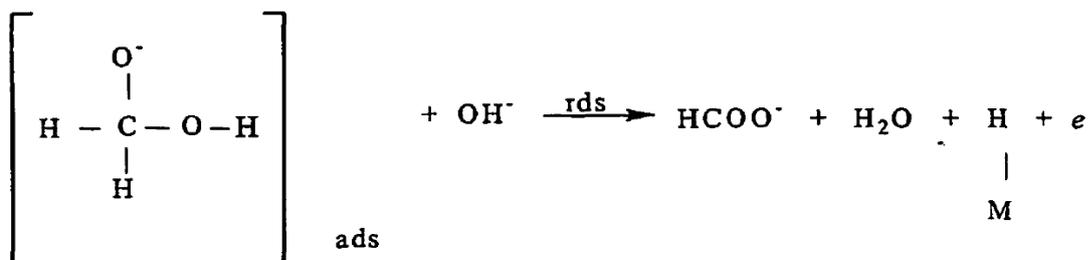
40 El agente reductor puede estar presente en una cantidad en exceso de la cantidad estequiométrica necesaria para la reducción de todos o de una parte sustancial de los iones metálicos presentes en el medio acuoso. Si está presente en una cantidad en exceso, generalmente no más de aproximadamente 400% de exceso del agente reductor está presente.

45 Los retardantes adecuados (es decir, agentes quelantes o ligandos de coordinación) para su incorporación en el medio acuoso para su uso en un revestimiento no electrolítico incluyen, por ejemplo, ligandos aminopolicarboxílicos, ligandos aminopolihidroxílicos, ligandos polihidroxílicos, y ligandos policarboxi-polihidroxílicos. En particular, el retardante o ligando de coordinación puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido etilendiaminotetraacético (EDTA); ácido dietilentriaminopentaacético; N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropil)etilendiamina; glicerol; y ácido tartárico. En una realización preferida, el retardante comprende tartrato de potasio y sodio, y en otra EDTA.

50 En ciertas realizaciones, el soporte de carbono modificado se pone en contacto con el medio acuoso que comprende una sal hidrosoluble del metal que se va a depositar, un agente reductor, y un retardante que inhibe la reducción de los iones metálicos (por ejemplo, iones cúpricos) antes de ponerse en contacto con la composición de metal de transición del soporte de carbono modificado. La composición de metal de transición (por ejemplo, carburo o nitruro de metal de transición) cataliza la reacción de reducción y supera el efecto retardante del agente quelante u otro retardante.

55 A medida que el agente reductor reduce los iones metálicos en la disolución para producir el metal, el metal forma un revestimiento sobre la superficie de la composición de metal de transición soportada que se ha formado sobre el soporte de carbono modificado y/o sobre cualquier porción sin metal de transición de la superficie del soporte de carbono. A continuación se muestra el mecanismo del revestimiento no electrolítico, en el que la reacción anódica es

la descomposición del agente reductor (tal como se muestra a continuación, formaldehído), y la reacción catódica es la reducción del complejo metálico.



Se ha observado que un agente reductor que comprenda formaldehído actúa con más eficacia en un entorno alcalino. Esto es debido a que el formaldehído existe como metilenglicol en el medio acuoso. La presencia de un componente alcalino facilita la desprotonación del metilenglicol; así, el medio acuoso generalmente también comprende un componente alcalino. Generalmente, la concentración del componente alcalino en el medio acuoso es al menos aproximadamente 0,1% en peso. Preferiblemente, la concentración del componente alcalino en el medio acuoso es de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 3% en peso.

15 Cuando el medio acuoso incluye un componente alcalino, deben tomarse precauciones para evitar la formación de precipitados, que pueden ser el resultado de una reacción entre los cationes del metal que se va a depositar y los iones hidróxido. Preferiblemente se evita la precipitación porque cualquier precipitado formado puede consumir metal que de otra forma se depositaría sobre el soporte de carbono; y los precipitados catalíticamente inactivos (por ejemplo,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) también pueden depositarse sobre la superficie del soporte modificado. Esta precipitación puede evitar el depósito del metal de transición dentro de los poros del soporte de carbono. La presencia de un retardante que inhibe la reducción de los iones metálicos (por ejemplo, iones cúpricos) antes del contacto con la composición de metal de transición del soporte de carbono modificado en general es suficiente para inhibir esta precipitación. Así, un componente alcalino en el medio no acuoso no es perjudicial para el procedimiento de revestimiento.

25 El depósito mediante revestimiento no electrolítico del metal sobre la composición de metal de transición soportada puede, en algunas circunstancias, realizarse demasiado rápido, evitando así una difusión suficiente del metal hacia la estructura de carbono (es decir, la difusión suficiente del metal hacia el interior de los poros del soporte de carbono), y por consiguiente evitando un depósito uniforme del metal a través de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono. La velocidad de revestimiento es directamente proporcional a la temperatura de revestimiento; así, una manera de controlar la velocidad de revestimiento es controlar la temperatura de revestimiento. Se ha descubierto que la realización del procedimiento de revestimiento a una temperatura moderada mejora la difusión del metal que se va a depositar hacia el interior de los poros de la composición de metal de transición soportada (por ejemplo, carburo, nitruro, o carburo-nitruro) y, por consiguiente, la uniformidad del depósito de metal. Así, generalmente el revestimiento se realiza (es decir, el soporte de carbono modificado se pone en contacto con el medio acuoso) a unas temperaturas de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 50 °C, y más generalmente de aproximadamente 2 °C a aproximadamente 25 °C. Generalmente, el soporte de carbono modificado permanece en contacto con el medio acuoso durante al menos aproximadamente 0,5 horas, y más generalmente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 horas.

40 Aunque el revestimiento del cobre sobre la superficie de la composición de metal de transición se realiza con rapidez, lamentablemente una porción del metal de transición puede eliminarse o lixiviarse de la composición que contiene metal de transición/nitrógeno, metal de transición/carbono o metal de transición/carbono/nitrógeno sobre el soporte de carbono durante el procedimiento de revestimiento.

La lixiviación del metal de transición desde la superficie del soporte puede ser debida a la oxidación de la composición de metal de transición (es decir, nitruro, carburo-nitruro, o carburo) por los iones del metal que se va a depositar sobre la composición de metal de transición, que están presentes en el medio acuoso/disolución de

revestimiento. Por ejemplo, un carburo oxidado es inestable y, así, es más probable que el metal de transición se lixivie de la superficie del soporte de carbono cuando la composición de metal de transición comprende una fracción significativa de carburo de metal de transición. Una explicación de la inestabilidad del carburo oxidado puede ser que provoca la oxidación del metal de transición y su eliminación de la matriz del óxido. La velocidad de oxidación del nitruro, el carburo-nitruro, o el carburo es directamente proporcional a la temperatura de revestimiento; así, esta consideración en general puede solucionarse realizando el revestimiento a una temperatura baja según el análisis anterior referido a la temperatura de revestimiento. La lixiviación del metal de transición debida a la oxidación de un carburo o nitruro también puede controlarse, en parte, mediante la presencia del agente reductor, que contribuye a mantener la superficie del carburo o nitruro de metal de transición en un estado bien reducido.

5

Además de controlar y/o reducir la lixiviación del metal de transición, evitar la oxidación del carburo o nitruro también resulta ventajoso porque el metal en general no se reviste sobre un carburo o nitruro oxidado, o si se reviste no produce una fase metálica estable bajo las condiciones de reacción (por ejemplo, deshidrogenación). Se cree que es debido, al menos en parte, a una interacción mucho más débil entre el carburo oxidado y el cobre.

10

Tal como se ha mencionado, el retardante está presente en el medio acuoso para evitar la reducción de los iones metálicos antes del contacto con el metal a revestir, y cuando el retardante es un agente quelante puede realizar esta función formando un compuesto de coordinación con el metal que se va a revestir. Generalmente, la concentración del retardante en el medio acuoso es de al menos aproximadamente 3% en peso. Preferiblemente, la concentración del retardante en el medio acuoso es de aproximadamente 3% a aproximadamente 6% en peso. Sin embargo, si está presente una proporción demasiado grande de retardante en el medio acuoso, el metal de transición puede lixiviar de la superficie del soporte de carbono debido a la formación de un compuesto de coordinación entre el retardante y el metal de transición.

15

20

Así, la proporción preferida de retardante presente en el medio acuoso también depende de la concentración de sal metálica presente en el medio acuoso. Se ha descubierto que el control de la proporción de estos componentes contribuye a unas consideraciones de revestimiento óptimas, es decir, incluir una cantidad de retardante suficiente para asegurar que una porción suficiente de metal sea revestida mientras que se mantiene la concentración de retardante por debajo de la concentración que podría contribuir a la lixiviación, tal como se analizó anteriormente. Según la presente invención, la proporción molar de moles de retardante a moles de metal presentes en el medio acuoso es de al menos aproximadamente 1:1, generalmente al menos aproximadamente 1,5:1, más generalmente al menos aproximadamente 2,0:1, y aún más generalmente al menos aproximadamente 2,5:1. Sin embargo, la proporción molar de moles de retardante a moles de metal presentes en el medio acuoso preferiblemente no es mayor que aproximadamente 3:1 para evitar la formación de una cantidad excesiva de compuesto de coordinación entre el retardante y el metal de transición.

25

30

Además de la temperatura de revestimiento y de la concentración de retardante, la manera de introducir en el medio acuoso uno o más de sus componentes puede modificarse para controlar la velocidad de revestimiento y la lixiviación de la superficie del soporte. La figura 1 es una imagen SEM de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo, según el procedimiento descrito anteriormente en el que el agente reductor está presente al principio del revestimiento no electrolítico. Tal como se muestra en la figura 1, se ha observado que el revestimiento según el procedimiento descrito anteriormente en el que el agente reductor está presente al principio del revestimiento no electrolítico en el caso de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono produce una formación apreciable de acumulaciones de metal y un revestimiento menor que el deseado dentro de los poros del soporte de carbono. Sin embargo, este procedimiento produce muy poca lixiviación del metal de transición.

35

40

Se ha descubierto, por ejemplo, que la introducción del agente reductor en el medio acuoso después de que el soporte de carbono modificado se haya puesto en contacto con el medio acuoso que comprende una sal metálica y un retardante proporciona una mayor difusión del metal que se va a depositar en el interior de los poros del soporte de carbono, puesto que la velocidad de revestimiento se frena en virtud del retraso en la introducción del agente reductor; así, se consigue un depósito más uniforme del metal comparado con el observado cuando el agente reductor está presente cuando el soporte de carbono modificado se pone en contacto con el medio acuoso.

45

La figura 2 es una imagen SEM de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo, según este procedimiento (es decir, retrasar la introducción del agente reductor hasta que el soporte se haya puesto en contacto con el medio acuoso). Tal como se muestra en la figura 2, se observa un revestimiento uniforme del cobre (es decir, no hay formación apreciable de acumulaciones de metal) y un revestimiento suficiente del interior de los poros del soporte de carbono utilizando este procedimiento. Por otra parte, la introducción del soporte modificado en el medio acuoso sin agente reductor puede producir una alta lixiviación del metal de transición desde la superficie del soporte debido a la oxidación de la superficie de carburo o nitruro debido a la inestabilidad de los carburos y nitruros oxidados. Por ejemplo, se observa una lixiviación del molibdeno tan alta como 20% en el caso del carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono revestido con cobre mostrado en la

50

55

figura 2.

También se ha considerado la introducción de la sal metálica en el medio acuoso después de que el soporte de carbono modificado se haya puesto en contacto con el medio acuoso que comprende un agente reductor y un retardante. El revestimiento realizado de esta manera proporciona una menor lixiviación (por ejemplo, tan baja como 5% del metal de transición formado sobre el soporte de carbono) provocada por la oxidación de la superficie de carburo o nitruro, puesto que el agente reductor está presente para asegurarse de que la superficie de carburo o nitruro permanece bien reducida. Sin embargo, el revestimiento puede realizarse con demasiada rapidez porque la cantidad estequiométrica total del agente reductor y la sal están presentes cuando el soporte de carbono se pone en contacto por primera vez con el medio acuoso. La figura 3 es una imagen TEM de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo, según este procedimiento (es decir, retrasar la introducción de la sal metálica en el medio acuoso hasta después de que el soporte de carbono modificado se haya puesto en contacto con el medio acuoso). Tal como se muestra en la figura 3, este procedimiento no puede proporcionar una distribución uniforme (es decir, se produce la formación apreciable de acumulaciones de cobre) ni un revestimiento suficiente en el interior de los poros del soporte de carbono. Así, aunque la lixiviación puede reducirse en comparación con los procedimientos descritos anterior, este procedimiento, aunque es aceptable en algunos casos, no es preferido. El depósito del metal mediante esta alternativa habitualmente no es tan uniforme como el que se logra utilizando el procedimiento descrito anteriormente, en el que la introducción de una porción del agente reductor se retrasa.

Así, preferiblemente, las consideraciones, que a veces entran en conflicto, de la velocidad de revestimiento, que afecta directamente a la uniformidad y la calidad del revestimiento, y la oxidación del carburo o nitruro se tratan ambas mediante el control de la manera de introducir cada uno de sus componentes y del soporte de carbono modificado en el medio acuoso.

También se ha investigado la presencia del agente reductor en una cantidad estequiométricamente inferior que la requerida para la reducción de los iones metálicos para producir el metal que se va a revestir, en el medio acuoso cuando el soporte se pone en contacto por primera vez con el medio acuoso, seguido por la introducción de otro agente reductor en la disolución del medio acuoso después de que el soporte se haya puesto en contacto con el medio acuoso. La suspensión puede agitarse a medida que el metal de cobre se vaya depositando sobre el soporte. El retraso en la introducción de una porción del agente reductor en el medio acuoso de esta manera para formar una suspensión de revestimiento no electrolítico primaria que comprende una cantidad menor que la cantidad estequiométrica requerida de agente reductor reduce la velocidad de revestimiento y, por consiguiente, permite una mayor difusión del metal que se va a depositar hacia el interior de los poros del soporte de carbono, dando como resultado un depósito del metal más uniforme. La porción inicial de agente reductor es suficiente para reducir los iones metálicos mientras que también es suficiente para proporcionar una superficie de carburo o nitruro bien reducida para controlar la lixiviación provocada por la oxidación de la superficie de carburo y nitruro. La figura 4 es una imagen SEM de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono que tiene cobre depositado sobre el mismo, según este procedimiento (es decir, retrasar la introducción de una porción del agente reductor hasta que el soporte se haya puesto en contacto con el medio acuoso). Tal como se muestra en la figura 4, se logra un depósito uniforme del cobre utilizando este procedimiento. Además, se produce una baja lixiviación del molibdeno (por ejemplo, no más de aproximadamente 5% en peso) con este procedimiento. En ciertas realizaciones, la suspensión de revestimiento no electrolítico comprende no más de aproximadamente 2% de la cantidad estequiométrica del agente reductor requerida para la reducción de los iones metálicos que se van a depositar, mientras que en otras, la suspensión de revestimiento no electrolítico comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% de la cantidad estequiométrica del agente reductor necesaria para la reducción de los iones metálicos que se van a depositar.

El retraso en la introducción de una porción del agente reductor en el medio acuoso también sirve para minimizar la descomposición del agente reductor. Por ejemplo, en el caso de un agente reductor que comprende formaldehído, su descomposición para formar hidrógeno se retrasa.

Aunque cada uno de los anteriores procedimientos proporciona el depósito del metal sobre la superficie de carburo o nitruro, el procedimiento preferido es el procedimiento en el que la introducción de una porción del agente reductor se retrasa, puesto que ambas consideraciones de velocidad de revestimiento y oxidación del carburo o nitruro se tratan de la forma más adecuada. Tal como se analizó previamente, la temperatura de revestimiento preferiblemente se utiliza para controlar la velocidad de revestimiento y, por consiguiente, proporcionar un depósito uniforme del metal. Así, se prefiere aún más combinar el efecto beneficioso de una baja temperatura de revestimiento con una introducción retrasada de una porción del agente reductor en el medio acuoso. Por consiguiente, en una realización alternativa, la temperatura de revestimiento no es mayor que aproximadamente 2 °C, y no más de aproximadamente 5% de la cantidad estequiométrica del agente reductor requerida para la reducción de los iones metálicos que se van a revestir se introduce en el medio acuoso para formar la suspensión de revestimiento no electrolítico. Sin embargo, en diversas realizaciones, la temperatura de revestimiento puede variar de aproximadamente 1 °C a

aproximadamente 20 °C, de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 10 °C, o de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 5 °C.

5 El revestimiento del metal sobre el soporte de carbono modificado en general avanza hasta que el pH del medio acuoso alcanza un pH predeterminado basado en el consumo del ion hidróxido. Así, la velocidad de disminución del pH está directamente relacionada con la velocidad de revestimiento y, por consiguiente, se controla dentro de un intervalo adecuado basado en las consideraciones indicadas anteriormente para controlar el procedimiento de revestimiento. Generalmente, el revestimiento comienza con el medio acuoso a un pH de aproximadamente 13 y generalmente finaliza cuando el pH del medio acuoso es de aproximadamente 8. Según los procedimientos indicados anteriormente para controlar la velocidad de revestimiento (por ejemplo, temperatura e introducción del agente reductor), preferiblemente la velocidad de disminución del pH no es mayor que aproximadamente 0,5/min.

10 Basándose en lo anterior, puede observarse que numerosos factores influyen en la operación de revestimiento, por ejemplo, la concentración del metal, el retardante, el agente reductor, y el componente de hidróxido en el medio acuoso. Así, preferiblemente las concentraciones de cada uno de estos componentes se mantienen dentro de un intervalo adecuado.

15 Para los catalizadores de la deshidrogenación que se emplean según la presente invención, el metal depositado sobre un soporte de carbono modificado generalmente constituye al menos aproximadamente 5% en peso del catalizador. Preferiblemente, el metal depositado sobre un soporte de carbono modificado constituye de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso del catalizador, y más preferiblemente de aproximadamente 15% a aproximadamente 25% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 18% a aproximadamente 23% en peso del catalizador. En realizaciones en las que el catalizador comprende cobre depositado sobre un soporte de carbono modificado, el catalizador generalmente comprende al menos aproximadamente 10% en peso de cobre, y más generalmente al menos aproximadamente 15% en peso de cobre. Preferiblemente, el catalizador comprende de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de cobre, más preferiblemente de aproximadamente 15% a aproximadamente 25% en peso de cobre, y aún más preferiblemente de aproximadamente 18% a aproximadamente 23% en peso de cobre. En ciertas realizaciones, preferiblemente el catalizador que contiene cobre comprende no más de aproximadamente 3% en peso de un metal noble (por ejemplo, platino) depositado como se describe a continuación, más preferiblemente no más de aproximadamente 1% en peso de un metal noble, y aún más preferiblemente no más de aproximadamente 0,5% en peso de un metal noble. En otras realizaciones, preferiblemente el catalizador que contiene cobre de la presente invención comprende no más de aproximadamente 1% en peso de níquel, más preferiblemente no más de aproximadamente 1% en peso de níquel, y aún más preferiblemente no más de aproximadamente 0,5% en peso de níquel.

35 Los catalizadores de la oxidación que incluyen una composición de metal de transición formada sobre un soporte de carbono también pueden comprender una fase activa que contiene un metal noble. Los catalizadores que contienen una fase activa que comprende un metal noble son eficaces para la oxidación de una amina terciaria (por ejemplo, ácido N-(fosfonometil)minodiacético), y también para los subproductos de la oxidación de esta reacción (por ejemplo, formaldehído y ácido fórmico). En una realización del catalizador que comprende un metal noble (por ejemplo, platino) depositado sobre un soporte de carbono modificado, el metal noble generalmente se deposita según procedimientos muy conocidos. Estos incluyen, por ejemplo, procedimientos en fase líquida, tales como técnicas de depósito de reacción (por ejemplo, depósito a través de la reducción de compuestos de metales nobles y depósito a través de la hidrólisis de compuestos de metales nobles), técnicas de intercambio iónico, impregnación de una disolución en exceso, e impregnación de humedad incipiente; procedimientos en fase de vapor, tales como depósito físico y depósito químico; precipitación; y procedimientos de depósito de desplazamiento electroquímico, tales como depósito electrolítico y no electrolítico.

45 Preferiblemente, el metal noble se deposita sobre la superficie del soporte de carbono modificado a través de un procedimiento de impregnación que comprende poner en contacto el soporte de carbono modificado con una disolución que comprende una sal del metal noble que se va a depositar, seguido de la hidrólisis de la sal. En general, la sal del metal noble que se va a depositar está seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y sales de amonio. Un ejemplo de una sal de platino adecuada para su uso en el depósito en disolución, que también es relativamente barata, es el ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ).

55 El metal noble también puede depositarse sobre la superficie del soporte de carbono modificado utilizando una disolución que comprende una sal del metal noble en uno de sus estados de oxidación más reducidos. Por ejemplo, en lugar de utilizar una sal de Pt(IV) (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) se emplea una sal de Pt(II). En otra realización, se emplea platino en su estado elemental (por ejemplo, platino coloidal). La utilización de estos precursores de metales más reducidos conduce a una menor oxidación del soporte de carbono modificado y, así, a que se formen menos grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte mientras el metal noble se está depositando sobre la superficie. Un ejemplo de una sal de Pt(II) es  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Otra sal de Pt(II) potencialmente útil es el

diaminodinitrito-platino(II).

Se analizan procedimientos adecuados para el depósito del metal noble en la patente de EEUU nº 6.417.133.

Para los catalizadores de la oxidación que se emplean según la presente invención, el platino generalmente está presente en una proporción de al menos aproximadamente 0,5% en peso del catalizador, y más generalmente al menos aproximadamente 1% en peso del catalizador. Preferiblemente, el platino está presente en una proporción de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 8% en peso del catalizador, y aún más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 5% en peso del catalizador.

Además del metal noble, puede haber al menos un promotor en la superficie del soporte de carbono. Aunque el promotor generalmente se deposita sobre la superficie del soporte de carbono pueden utilizarse otras fuentes de promotor (por ejemplo, el propio soporte de carbono puede contener de modo natural un promotor). Un promotor tiende a aumentar la selectividad, la actividad y/o la estabilidad del catalizador. Un promotor además puede reducir la lixiviación del metal noble.

El promotor puede ser, por ejemplo, otro metal o metales nobles en la superficie del soporte de carbono. Por ejemplo, se ha descubierto que el rutenio y el paladio actúan como promotores en un catalizador que comprende platino depositado en la superficie de un soporte de carbono. Como alternativa, el promotor o promotores pueden ser, por ejemplo, un metal seleccionado del grupo que consiste en estaño (Sn), cadmio (Cd), magnesio (Mg), manganeso (Mn), níquel (Ni), aluminio (Al), cobalto (Co), bismuto (Bi), plomo (Pb), titanio (Ti), antimonio (Sb), selenio (Se), hierro (Fe), renio (Re), cinc (Zn), cerio (Ce), y circonio (Zr). Preferiblemente, el promotor está seleccionado del grupo que consiste en bismuto, hierro, estaño y titanio. En una realización particularmente preferida, el promotor es estaño. En otra realización particularmente preferida, el promotor es hierro. En otra realización particularmente preferida, el catalizador comprende hierro y estaño. El uso de hierro, estaño o ambos en general (1) reduce la lixiviación del metal noble en un catalizador utilizado durante varios ciclos, y (2) tiende a aumentar y/o mantener la actividad del catalizador cuando el catalizador se emplea para realizar la oxidación de PMIDA. Los catalizadores que comprenden hierro en general son más preferidos, porque tienden a tener la mayor actividad y estabilidad con respecto a la oxidación del formaldehído y del ácido fórmico.

En una realización preferida, el promotor se oxida con más facilidad que el metal noble. Un promotor "se oxida con más facilidad" si tiene un primer potencial de ionización más bajo que el metal noble. En la técnica se conoce bien el primer potencial de ionización de los elementos y puede encontrarse, por ejemplo, en CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Inc., Boca Ratón, Florida).

La cantidad de promotor sobre la superficie del soporte de carbono (asociado con la propia superficie de carbono, el metal, o una de sus combinaciones) puede variar a través de amplios límites dependiendo, por ejemplo, del metal noble y del promotor utilizado. Generalmente, el porcentaje en peso del promotor es al menos aproximadamente 0,05% ( $[\text{masa del promotor} \div \text{masa total del catalizador}] \times 100\%$ ). El porcentaje en peso del promotor preferiblemente es de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10%, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1,5%. Cuando el promotor es estaño, el porcentaje en peso lo más preferiblemente es de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1,5%. Unos porcentajes en peso del promotor menores que 0,05% en general no estimulan la actividad del catalizador durante largos periodos de tiempo. Por otra parte, unos porcentajes en peso mayores que aproximadamente 10% tienden a disminuir la actividad del catalizador.

La proporción molar de metal noble a promotor también puede variar mucho, dependiendo, por ejemplo, del metal noble y del promotor utilizado. Preferiblemente, la proporción es de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 0,01:1, más preferiblemente de aproximadamente 150:1 a aproximadamente 0,05:1, aún más preferiblemente de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 0,05:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 0,05:1. Por ejemplo, un catalizador que comprende platino y hierro preferiblemente tiene una proporción molar de platino a hierro de aproximadamente 3:1.

En ciertas realizaciones, el metal noble (por ejemplo, platino) se alea con al menos un promotor (por ejemplo, estaño o hierro) para formar partículas metales aleadas.

Una característica de un soporte de carbono que tiene una composición de metal de transición formada sobre el mismo (es decir, un soporte de carbono modificado) que afecta a la superficie específica de la composición de metal de transición disponible para el depósito de cobre, metal noble u otra fase activa de metal sobre ella, es la resistencia de la composición de metal de transición a su eliminación de la superficie del soporte de carbono bajo ciertas condiciones (por ejemplo, condiciones de revestimiento del metal alcalinas y contacto con cationes del metal que se va a revestir sobre el soporte de carbono modificado). Así, preferiblemente no más de aproximadamente 20% en

peso de una composición de metal de transición de la presente invención se retira de la superficie de un soporte de carbono cuando se pone en contacto con un medio de revestimiento acuoso alcalino bajo condiciones de revestimiento del metal alcalinas durante al menos aproximadamente 3 horas. Además, preferiblemente no más de aproximadamente 5% en peso de una composición de metal de transición de la presente invención se retira de la superficie de un soporte de carbono cuando se pone en contacto con cationes de un metal que se va a depositar sobre un soporte de carbono modificado durante al menos aproximadamente 3 horas.

En general, se prefiere que los catalizadores de la oxidación tengan una alta superficie específica. La formación de la composición de metal de transición/nitrógeno, metal de transición/carbono o metal de transición/carbono/nitrógeno generalmente está asociada con algo de reducción en la superficie específica de Langmuir. La pérdida de superficie específica puede ser el resultado del revestimiento de la superficie de carbono con una composición de metal de transición con una superficie específica relativamente menor, por ejemplo, en forma de una película amorfa y/o partículas relativamente grandes de la composición de metal de transición. La composición de metal de transición amorfa puede estar en forma de partículas amorfas o de una película amorfa. Preferiblemente, el sacrificio en superficie específica no es mayor que aproximadamente 40%. Cuando la composición de metal de transición se forma bajo las condiciones preferidas descritas anteriormente, la pérdida en superficie específica de Langmuir total generalmente es de entre aproximadamente 20% y aproximadamente 40%. Así, en general, la superficie específica del catalizador es de al menos aproximadamente 60% de la superficie específica del soporte de carbono antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, y más generalmente de aproximadamente 60% a aproximadamente 80%.

Generalmente, el catalizador tiene una superficie específica de Langmuir total de al menos aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, más generalmente al menos aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, la superficie específica de Langmuir total del catalizador es de al menos aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente al menos aproximadamente 900 m<sup>2</sup>/g. En general se prefiere que la superficie específica de Langmuir total del catalizador permanezca en un valor de al menos aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente al menos aproximadamente 1100 m<sup>2</sup>/g, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 1200 m<sup>2</sup>/g, después de que se haya formado la composición de metal de transición. En general, el catalizador tiene una superficie específica de Langmuir total de aproximadamente 600 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g, generalmente de aproximadamente 600 a aproximadamente 1400 m<sup>2</sup>/g. En ciertas realizaciones, el catalizador tiene una superficie específica de Langmuir total de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, el catalizador tiene una superficie específica de Langmuir total de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1400 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de aproximadamente 1100 a aproximadamente 1400 m<sup>2</sup>/g, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1200 a aproximadamente 1400 m<sup>2</sup>/g.

Cuando la composición de metal de transición se forma según un procedimiento preferido, se cree que la composición comprende una fracción sustancial de partículas muy finas, por ejemplo, en la que al menos aproximadamente 20% en peso del metal de transición está en forma amorfa o en forma de partículas menores que 15 nm, más generalmente menores que 5 nm, más generalmente 2 nm, según se determina mediante difracción de rayos X.

También se prefiere que, comparado con el soporte de carbono, la superficie específica de Langmuir de los microporos se reduzca en no más que 45%, más preferiblemente no más que aproximadamente 40%. Así, la superficie específica de Langmuir de los microporos de los catalizadores de la oxidación en general es de al menos aproximadamente 55% de la superficie específica de Langmuir de los microporos del soporte de carbono antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, más en general al menos aproximadamente 60%, y aún más en general al menos aproximadamente 80%. Generalmente, la superficie específica de Langmuir de los microporos del catalizador es de aproximadamente 55% a aproximadamente 80% de la superficie específica de Langmuir de los microporos del soporte de carbono antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, más generalmente de aproximadamente 60% a aproximadamente 80%, y aún más generalmente de aproximadamente 70% a aproximadamente 80%.

La superficie específica de Langmuir de un catalizador de la oxidación de la presente invención atribuible a los poros que tienen un diámetro menor que 20 Å (es decir, microporos) generalmente es de al menos aproximadamente 750 m<sup>2</sup>/g, más generalmente al menos 800 m<sup>2</sup>/g, aún más generalmente al menos aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, y aún más generalmente al menos aproximadamente 900 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, la superficie específica de Langmuir del catalizador de la oxidación es de aproximadamente 750 a aproximadamente 1100 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de aproximadamente 750 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g.

Además de la reducción preferida en la superficie específica de los microporos, también se prefiere en general que la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos se reduzca en no más de aproximadamente 30%, más preferiblemente no más de aproximadamente 20%, como resultado de la formación de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono. Así, en general, la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos de los catalizadores de la oxidación en general es al menos

aproximadamente 70% de la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos del soporte de carbono antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo, y más en general al menos aproximadamente 80%. Generalmente, la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos del catalizador es de aproximadamente 70% a aproximadamente 90% de la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos del soporte de carbono antes de la formación de la composición de metal de transición sobre el mismo.

En general, la superficie específica combinada de los mesoporos y macroporos es de al menos aproximadamente 175 m<sup>2</sup>/g, y más en general al menos 200 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos del catalizador de la oxidación es de aproximadamente 175 a aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g. En ciertas realizaciones, la superficie específica combinada de los mesoporos y macroporos es de aproximadamente 175 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g.

Además, o como alternativa, se prefiere que la superficie específica de Langmuir de los microporos del catalizador permanezca en un valor de al menos aproximadamente 750 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente al menos aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, y la superficie específica de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos del catalizador permanece en un valor de al menos aproximadamente 175 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente al menos aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g, después de que se haya formado la composición de metal de transición.

En diversas realizaciones particularmente preferidas, un análisis de difracción de rayos X con un límite de detección de 1\* nm no detecta una porción significativa de partículas de la composición de metal de transición. Así, en la actualidad se cree que las partículas de la composición de metal de transición están presentes sobre la superficie del soporte de carbono en forma de partículas discretas que tienen un tamaño de partícula menor que 1 nm, o están presentes sobre la superficie del soporte de carbono en forma de una película amorfa. Sin embargo, basándose en la disminución de la superficie específica después de la formación de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono, resulta razonable inferir que la composición de metal de transición pueda estar presente al menos en parte como una película amorfa, puesto que se podría esperar un aumento en la superficie específica en el caso del depósito de pequeños cristales que tengan un tamaño de partícula menor que 1 nm.

De forma similar, se prefiere que los catalizadores de la deshidrogenación (es decir, soportes de carbono modificados que tienen una fase activa que contiene metal depositada sobre ellos) tengan una alta superficie específica. Generalmente, el catalizador tiene una superficie específica de Langmuir de al menos aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, más generalmente al menos aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g, y aún más generalmente de aproximadamente 500 a aproximadamente 1200 m<sup>2</sup>/g. En general, el catalizador tiene una superficie específica de Langmuir de aproximadamente 600 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, y más en general de aproximadamente 600 a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g.

Otra característica ventajosa de los catalizadores de la oxidación y la deshidrogenación para su uso según la presente invención es un volumen de poro suficiente para permitir la difusión de los reactantes hacia el interior de los poros del catalizador. Así, preferiblemente, los catalizadores para su uso según la presente invención que incluyen una composición de metal de transición formada sobre un soporte de carbono generalmente tienen un volumen de poro de al menos aproximadamente 0,1 cm<sup>3</sup>/g, y más generalmente al menos aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/g. En general, estos catalizadores tienen un volumen de poro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>/g, y más en general de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 cm<sup>3</sup>/g.

Además del volumen de poro global, la distribución del volumen de poro de los catalizadores de la oxidación y la deshidrogenación para su uso según la presente invención preferiblemente conduce a la difusión de los reactantes hacia el interior de los poros del catalizador terminado. Preferiblemente, los poros que tienen un diámetro menor que aproximadamente 20 Å constituyen no más de aproximadamente 45% del volumen de poro global del catalizador, y más preferiblemente no más de aproximadamente 30% del volumen de poro global. Los poros que tienen un diámetro mayor que aproximadamente 20 Å preferiblemente constituyen al menos aproximadamente 60% del volumen de poro global del catalizador, y más preferiblemente al menos aproximadamente 65% del volumen de poro global.

Se ha observado que los "mesoporos" (es decir, los poros que tienen un diámetro de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 Å) permiten una difusión adecuada de los reactantes hacia el interior de los poros del catalizador. Así, preferiblemente los mesoporos constituyen al menos aproximadamente 25% del volumen de poro global, y más preferiblemente al menos aproximadamente 30% del volumen de poro global. Los macroporos (es decir, los poros que tienen un diámetro mayor que aproximadamente 40 Å) también permiten una difusión adecuada de los reactantes hacia el interior de los poros del catalizador. Así, preferiblemente estos poros constituyen al menos aproximadamente 5% del volumen de poro global, y más preferiblemente al menos aproximadamente 10% del volumen de poro global del catalizador.

En general, se prefiere que la composición de metal de transición (por ejemplo, el carburo de metal de transición o el nitruro de metal de transición) esté distribuida de modo uniforme sustancialmente a lo largo de la superficie de las paredes de los poros y los conductos intesticiales de las partículas del catalizador (es decir, todas las superficies accesibles a fluidos con las que se pone en contacto el catalizador). El tamaño de partícula de la composición de metal de transición según se determina, por ejemplo, mediante difracción de rayos X, afecta a esta distribución uniforme y se ha observado que cuanto menor sea el tamaño de las partículas de cristales de la composición de metal de transición, más uniforme resulta su depósito.

Para los catalizadores de oxidación para su uso según la presente invención, que incluyen una composición de metal de transición depositada sobre un soporte de carbono, en general, al menos aproximadamente 95% en peso de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 1000 nm. Generalmente, al menos aproximadamente 80% en peso de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 250 nm. Más generalmente, al menos aproximadamente 70% en peso de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 200 nm. Aún más generalmente, al menos aproximadamente 60% en peso de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 18 nm. Aún más generalmente, al menos aproximadamente 20% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 55% de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 15 nm. Preferiblemente, al menos aproximadamente 20% en peso de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 5 nm, más preferiblemente menor que aproximadamente 2 nm, y aún más preferiblemente menor que aproximadamente 1 nm. Más preferiblemente, de aproximadamente 20% a aproximadamente 95% en peso de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 1 nm, y más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 100% en peso.

En general, al menos aproximadamente 75%, sobre una base numérica, de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 1000 nm. Generalmente, al menos aproximadamente 60%, sobre una base numérica, de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 250 nm. Más generalmente, al menos aproximadamente 50%, sobre una base numérica, de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 200 nm. Aún más generalmente, al menos aproximadamente 40%, sobre una base numérica, de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 18 nm. Aún más generalmente, al menos aproximadamente 35%, sobre una base numérica, de las partículas de la composición de metal de transición tienen un tamaño de partícula, en su dimensión mayor, menor que aproximadamente 15 nm.

Para los catalizadores de la deshidrogenación que incluyen una fase activa que contiene metal (por ejemplo, que contiene cobre) depositada sobre un soporte de carbono modificado que incluyen una composición de metal de transición que comprende molibdeno o wolframio formada sobre un soporte de carbono, generalmente al menos aproximadamente 99% de las partículas de la composición de metal de transición formada sobre el soporte de carbono muestra un tamaño de partícula menor que aproximadamente 100 nm, contribuyendo con ello a la distribución uniforme de la composición de metal de transición a través del soporte de carbono, puesto que se ha observado que una mayor proporción de partículas con este tamaño proporciona un revestimiento uniforme de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono. Más preferiblemente, al menos aproximadamente 95% de las partículas del carburo o nitruro formado sobre el soporte de carbono muestra un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 50 nm.

Se ha observado que la distribución uniforme de la composición de metal de transición sobre el soporte de carbono (es decir, una menor acumulación de metal de transición y/o una distribución adecuada de la composición de metal de transición a lo largo de los poros del soporte de carbono) puede mejorar la actividad catalítica de los catalizadores que incluyen una composición de metal de transición depositada sobre un soporte de carbono y/o puede permitir un mejor revestimiento de una fase activa que contiene metal sobre el soporte de carbono modificado en el caso de un catalizador de la deshidrogenación.

La figura 5 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono preparado según los anteriores procedimientos, en el que el carburo de molibdeno está presente en una proporción del 15% en peso. Tal como se muestra, un soporte de carbono que tiene carburo de molibdeno formado sobre el mismo, preparado según los procedimientos descritos anteriormente muestra una dispersión uniforme del carburo de molibdeno a través del soporte de carbono.

La figura 6 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono preparado según los anteriores procedimientos, en el que el carburo está presente en una proporción del 10% en peso. Tal como se muestra, un soporte de carbono que tiene carburo de molibdeno formado sobre el mismo, en una proporción en peso del 10% del soporte de carbono modificado según los procedimientos descritos anteriormente muestra una distribución uniforme del molibdeno a través del soporte de carbono. La figura 7 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un carburo de molibdeno sobre un soporte de carbono preparado según los anteriores procedimientos, en el que el carburo está presente en una proporción del 10% en peso. Tal como se muestra, un soporte de carbono que tiene carburo de molibdeno formado sobre el mismo, en una proporción en peso del 10% del soporte de carbono modificado según los procedimientos descritos anteriormente muestra una distribución uniforme del carburo de molibdeno que se cree que es debida, al menos en parte, a la distribución del tamaño de partícula del carburo de molibdeno.

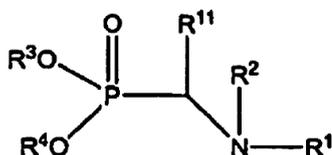
La distribución uniforme puede indicarse mediante el porcentaje de superficie específica del soporte de carbono cubierta por la composición de metal de transición. Preferiblemente, en ciertas realizaciones (por ejemplo, composiciones de metal de transición que incluyen carburo o nitruro de molibdeno o wolframio), una porción adecuada de la superficie específica del soporte de carbono está revestida con la composición de metal de transición. En general, al menos aproximadamente 20%, y más en general al menos aproximadamente 50% de la superficie específica del soporte de carbono está revestida con una composición de metal de transición (por ejemplo, un carburo o nitruro de metal de transición). Generalmente, de aproximadamente 20% a aproximadamente 80%, y más generalmente de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% de la superficie específica del soporte de carbono está revestida con una composición de metal de transición (por ejemplo, un carburo o nitruro de metal de transición).

Los catalizadores de la oxidación para su uso según la presente invención pueden mostrar una o más propiedades descritas por Ebner *et al.*, patente de EEUU nº 6.417.133. Estas características pueden encontrarse, por ejemplo, en la columna 3, línea 6 a la columna 7, línea 23; columna 8, línea 27 a la columna 9, línea 24; columna 10, líneas 53-57; columna 11, línea 49 a la columna 14, línea 18; columna 14, línea 50 a la columna 16, línea 3; columna 17, línea 14 a la columna 21, línea 2; columna 26 (ejemplo 2); columna 27, líneas 21-34 (ejemplo 4); y columna 30, línea 21 a la columna 40, línea 61 (ejemplos 7 a 19).

Los catalizadores de la oxidación para su uso según la presente invención incluyen nanotubos de carbono sobre la superficie del soporte de carbono que pueden contener una cierta proporción del metal de transición contenida en el catalizador. Además, o como alternativa, los nanotubos de carbono pueden contener una porción del nitrógeno de la composición de metal de transición. Generalmente, cualquiera de dichos metales de transición está presente en la raíz o en el ápice del nanotubo, aunque el metal de transición también puede estar presente a lo largo de la longitud del nanotubo. Los nanotubos de carbono tienen un diámetro de al menos 0,01  $\mu\text{m}$ , y más generalmente tienen un diámetro de al menos aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ . En ciertas realizaciones, los nanotubos de carbono tienen un diámetro menor que aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , y en otras realizaciones, tienen un diámetro menor que aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ .

Ciertas realizaciones de los catalizadores descritos anteriormente (por ejemplo, catalizadores que comprenden una composición de metal de transición depositada sobre un soporte de carbono y los catalizadores que también incluyen un metal noble) pueden utilizarse para reacciones de oxidación en fase líquida. Los ejemplos de dichas reacciones incluyen la oxidación de alcoholes y polioles para formar aldehídos, cetonas, y ácidos (por ejemplo, la oxidación de 2-propanol para formar acetona, y la oxidación de glicerol para formar gliceraldehído, dihidroxiacetona, o ácido glicérico); la oxidación de aldehídos para formar ácidos (por ejemplo, la oxidación de formaldehído para formar ácido fórmico, y la oxidación de furfural para formar ácido 2-furancarboxílico); la oxidación de aminas terciarias para formar aminas secundarias (por ejemplo, la oxidación de ácido nitrilotriacético ("NTA") para formar ácido iminodiacético ("IDA")); la oxidación de aminas secundarias para formar aminas primarias (por ejemplo, la oxidación de IDA para formar glicina); y la oxidación de diversos ácidos (por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético) para formar dióxido de carbono y agua.

El catalizador de oxidación desvelado en la presente memoria resulta particularmente adecuado para catalizar la oxidación en fase líquida de una amina terciaria para producir una amina secundaria, por ejemplo para la preparación de glifosato y compuestos y derivados relacionados. Por ejemplo, el sustrato de amina terciaria puede



corresponder a un compuesto de fórmula II que tiene la estructura:

Fórmula II

5 en la que R<sup>1</sup> está seleccionado del grupo que consiste en R<sup>5</sup>OC(O)CH<sub>2</sub>- y R<sup>5</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, R<sup>2</sup> está seleccionado del grupo que consiste en R<sup>5</sup>OC(O)CH<sub>2</sub>-, R<sup>5</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, acilo, -CHR<sup>6</sup>PO<sub>3</sub>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, y -CHR<sup>9</sup>SO<sub>3</sub>R<sup>10</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>11</sup> está seleccionadon del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, halógeno y -NO<sub>2</sub>, y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>10</sup> está seleccionadon independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido y un ion metálico. Preferiblemente, R<sup>1</sup> comprende R<sup>5</sup>OC(O)CH<sub>2</sub>-, R<sup>11</sup> es hidrógeno, R<sup>5</sup> está seleccionado de hidrógeno y un catión agronómicamente aceptable, y R<sup>2</sup> está seleccionado del grupo que consiste en R<sup>5</sup>OC(O)CH<sub>2</sub>-, acilo, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido. Tal como se indicó anteriormente, el catalizador de la oxidación resulta particularmente adecuado para catalizar la escisión oxidativa de un sustrato de PMIDA, tal como ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales, para formar N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales. En esta realización, el catalizador es eficaz para la oxidación del subproducto de formaldehído para producir ácido fórmico, dióxido de carbono y/o agua.

15 Los catalizadores descritos anteriormente son especialmente útiles en reacciones de oxidación en fase líquida a unos niveles de pH menores de 7, y en particula a unos niveles de pH menores de 3. Una de estas reacciones es la oxidación del PMIDA o una de sus sales para formar N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, en un entorno que tenga unos niveles de pH en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2. Esta reacción a menudo se realiza en presencia de disolventes que solubilizan metales nobles y, además, los reactantes, intermedios, o productos a menudo solubilizan metales nobles. Ciertos catalizadores de la presente invención evitan estos problemas debido a la ausencia de un metal noble. Sin embargo, de modo ventajoso, se ha descubierto que los catalizadores de la presente invención que contienen un metal noble son útiles en estos entornos.

20 La descripción dada a continuación divulga en particular el uso de los catalizadores descritos anteriormente que contienen una composición de metal de transición (por ejemplo, un nitruro de metal de transición, un carburo de metal de transición, o un carburo-nitruro de metal de transición) que actúa como catalizador o que contienen también una fase activa que contiene metal noble para realizar la escisión oxidativa del PMIDA o de una sus sales, para formar N-(fosfonometil)glicina, o una de sus sales. Sin embargo, debe reconocerse que los principios descritos a continuación en general son aplicables a otras reacciones oxidativas en fase líquida, en especial las reacciones a unos niveles de pH menores que 7 y las reacciones que implican a disolventes, reactantes, intermedios, o productos que solubilizan metales nobles.

30 Para comenzar la reacción de oxidación del PMIDA, resulta preferible cargar el reactor con el reactivo de PMIDA (es decir, PMIDA o una de sus sales), el catalizador, y un disolvente en presencia de oxígeno. El disolvente es más preferiblemente agua, aunque también son adecuados otros disolventes (por ejemplo, ácido acético glacial).

35 La reacción puede realizarse en una amplia diversidad de sistemas de reactores discontinuos, semidiscontinuos, y continuos. La configuración del reactor no es crítica. Las configuraciones de reactores convencionales adecuadas incluyen, por ejemplo, reactores de tanque agitado, reactores de lecho fijo, reactores de lecho de goteo, reactores de lecho fluidificado, reactores de flujo de burbujas, reactores de flujo de lecho corto, y reactores de flujo paralelo.

40 Cuando se realiza en un sistema de reactor continuo, el tiempo de residencia en la zona de reacción puede variar ampliamente dependiendo de las condiciones y del catalizador específicos empleados. Generalmente, el tiempo de residencia puede variar a lo largo de un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 120 minutos. Preferiblemente, el tiempo de residencia es de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 minutos, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos. Cuando se realiza en un reactor discontinuo, el tiempo de reacción generalmente varía a lo largo de un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 120 minutos. Preferiblemente, el tiempo de reacción es de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 minutos, y más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos.

45 En un sentido amplio, la reacción de oxidación puede practicarse según la presente invención en una amplia gama de temperaturas y a unas presiones que varían de una presión subatmosférica a una presión superatmosférica. El uso de condiciones suaves (por ejemplo, temperatura ambiente y presión atmosférica) tiene obvias ventajas comerciales porque pueden utilizarse equipos menos caros. Sin embargo, la operación a mayores temperaturas y presiones superatmosféricas, aunque aumenta las necesidades de capital, tiende a mejorar la transferencia de fase entre la fase líquida y gaseosa, y aumenta la velocidad de reacción de la oxidación del PMIDA.

50 Preferiblemente, la reacción de PMIDA se realiza a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 180 °C, más preferiblemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 140 °C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C. A unas temperaturas mayores que aproximadamente 180 °C, los materiales brutos tienden a empezar a descomponerse lentamente.

La presión utilizada durante la oxidación del PMIDA en general depende de la temperatura utilizada. Preferiblemente, la presión es suficiente para evitar que la mezcla de reacción hierva. Si se emplea un gas que contiene oxígeno como fuente de oxígeno, la presión también preferiblemente es la adecuada para hacer que el oxígeno se disuelva en la mezcla de reacción a una velocidad suficiente para que la oxidación del PMIDA no se vea limitada por un suministro inadecuado de oxígeno. La presión preferiblemente es al menos igual a la presión atmosférica. Más preferiblemente, la presión es de aproximadamente 206,84 kPa a aproximadamente 3447,38 kPa, y lo más preferiblemente de 206,84 kPa a aproximadamente 896,32 kPa.

La concentración del catalizador preferiblemente es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso ( $[\text{masa del catalizador} \div \text{masa total de reacción}] \times 100\%$ ). Más preferiblemente, la concentración del catalizador preferiblemente es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 1,5% en peso. Unas concentraciones mayores que aproximadamente 10% en peso son difíciles de filtrar. Por otra parte, unas concentraciones menores que aproximadamente 0,1% en peso tienden a producir unas velocidades de reacción inaceptablemente bajas.

El sistema de catalizador comprende una combinación de una composición de metal de transición sobre catalizadores de carbono, según se describió anteriormente, preferiblemente exentos sustancialmente de una fase activa de metal noble, con un catalizador bifuncional que contiene metal noble (es decir, un catalizador que oxida el PMIDA y que también proporciona la oxidación de los subproductos de formaldehído y ácido fórmico) según se describe en la patente de EEUU nº 6.417.133, de Ebner *et al.* Este sistema de catalizador que incluye los catalizadores descritos por Ebner *et al.* y los catalizadores que contienen metales de transición descritos anteriormente resulta ventajoso porque es eficaz para oxidar el PMIDA, el formaldehído y el ácido fórmico, pero no todo el catalizador disponible para la oxidación del PMIDA requiere la presencia de un metal noble costoso. Así, este sistema de catalizador potencialmente puede proporcionar un procedimiento más económico. Generalmente, este sistema de catalizador comprende al menos aproximadamente 10% en peso de un catalizador según se describe en la patente de EEUU nº 6.417.133, más generalmente al menos aproximadamente 20% en peso, y lo más generalmente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso.

Además, o como alternativa, el sistema de catalizador comprende al menos aproximadamente 10% en peso de un catalizador que contiene una composición de metal de transición descrito anteriormente, más generalmente al menos aproximadamente 20% en peso, y lo más generalmente de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de un catalizador que contiene una composición de metal de transición.

La concentración de reactivo de PMIDA en la corriente de entrada no es crítica. Se prefiere el uso de una disolución saturada de reactivo de PMIDA en agua, aunque para facilitar la operación, el procedimiento también puede funcionar con concentraciones mayores o menores de reactivo de PMIDA en la corriente de entrada. Si el catalizador está presente en la mezcla de reacción en una forma finamente dividida, se prefiere utilizar una concentración de reactantes de modo que todos los reactantes y el producto de N-(fosfonometil)glicina permanezcan en disolución, de modo que el catalizador pueda recuperarse para su reutilización, por ejemplo, mediante filtración. Por otra parte, unas concentraciones mayores tienden a aumentar la capacidad de procesamiento del reactor. Como alternativa, si el catalizador está presente como una fase estacionaria a través de la cual se hace pasar el medio de reacción y la fuente de oxígeno, puede ser posible utilizar mayores concentraciones de reactantes de modo que una porción del producto de N-(fosfonometil)glicina precipite.

Debe reconocerse que, con relación a muchos de los procedimientos comerciales practicados habitualmente, esta invención permite utilizar mayores temperaturas y concentraciones de reactivo de PMIDA para preparar la N-(fosfonometil)glicina, a la par que minimiza la formación de subproductos. En los procedimientos comerciales practicados habitualmente que emplean un catalizador que sólo contiene carbono, resulta económicamente beneficioso minimizar la formación del subproducto de NMG, que se forma por la reacción de la N-(fosfonometil)glicina con el subproducto de formaldehído. En procedimientos basados en catalizadores de carbono, las temperaturas generalmente se mantienen entre aproximadamente 60 °C y 90 °C, y las concentraciones de reactivo de PMIDA generalmente se mantienen por debajo de aproximadamente 9,0% en peso ( $[\text{masa del reactivo de PMIDA} + \text{masa total de reacción}] \times 100\%$ ) para lograr rendimientos con un coste ajustado y para minimizar la generación de productos de desecho. A estas temperaturas, la solubilidad máxima de la N-(fosfonometil)glicina generalmente es menor que 6,5%. Sin embargo, con el catalizador de la oxidación y el proceso de reacción de esta invención, el formaldehído se oxida con eficacia, permitiendo así utilizar unas temperaturas de reacción tan altas como 180 °C o mayores con disoluciones y suspensiones del reactivo de PMIDA. El uso de mayores temperaturas y concentraciones en el reactor permite aumentar la capacidad de procesamiento del reactor, reduce la cantidad de agua que debe eliminarse antes del aislamiento de la N-(fosfonometil)glicina sólida, y reduce el coste de fabricación de la N-(fosfonometil)glicina. Esta invención así proporciona beneficios económicos frente a muchos procedimientos comerciales que se practican habitualmente.

Normalmente, puede utilizarse una concentración de reactivo de PMIDA de hasta aproximadamente 50% en peso ( $[\text{masa del reactivo de PMIDA} \div \text{masa total de reacción}] \times 100\%$ ) (en particular a una temperatura de reacción de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 180 °C). Preferiblemente, se emplea una concentración de reactivo de PMIDA de hasta aproximadamente 25% en peso (en particular a una temperatura de reacción de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 150 °C). Más preferiblemente, se emplea una concentración de reactivo de PMIDA de aproximadamente 12% a aproximadamente 18% en peso (en particular a una temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 130 °C). Pueden emplearse unas concentraciones de reactivo de PMIDA menores que 12% en peso, pero son menos económicas porque se produce un producto de N-(fosfonometil)glicina con una carga útil relativamente baja en cada ciclo del reactor, y además debe eliminarse más agua y utilizarse más energía por unidad de producto de N-(fosfonometil)glicina producido. Unas temperaturas de reacción relativamente bajas (es decir, unas temperaturas menores que 100 °C) a menudo tienden a ser menos ventajosas, porque la solubilidad del reactivo de PMIDA y el producto de N-(fosfonometil)glicina son ambas relativamente bajas a estas temperaturas.

La fuente de oxígeno para la reacción de oxidación del PMIDA puede ser cualquier gas que contenga oxígeno o un líquido que comprenda oxígeno disuelto. Preferiblemente, la fuente de oxígeno es un gas que contenga oxígeno. Tal como se emplea en la presente, un "gas que contiene oxígeno" es cualquier mezcla gaseosa que comprenda oxígeno molecular que opcionalmente puede comprender uno o más diluyentes que no sean reactivos con el oxígeno o con el reactante o producto bajo las condiciones de reacción.

Los ejemplos de dichos gases son aire, oxígeno molecular puro, u oxígeno molecular dilatado con helio, argón, nitrógeno, u otro gas no oxidante. Por razones económicas, la fuente de oxígeno lo más preferiblemente es aire, aire enriquecido con oxígeno, u oxígeno molecular puro.

El oxígeno puede introducirse mediante cualquier medio convencional en el medio de reacción de manera que se mantenga la concentración de oxígeno disuelto en la mezcla de reacción a un nivel deseado. Si se emplea un gas que contiene oxígeno, preferiblemente se introduce en el medio de reacción de manera que se maximiza el contacto del gas con la disolución de reacción. Este contacto puede obtenerse, por ejemplo, dispersando el gas a través de un difusor, tal como un vidrio fritado poroso, o mediante agitación, remoción, u otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

La velocidad de entrada del oxígeno será tal que la velocidad de la reacción de oxidación del PMIDA no se vea limitada por el suministro de oxígeno. Sin embargo, si la concentración de oxígeno disuelto es demasiado alta, la superficie del catalizador tiende a oxidarse de modo perjudicial lo cual, a su vez, tiende a conducir a una mayor lixiviación del metal noble presente en el catalizador y se disminuye la actividad de formaldehído (lo cual, a su vez, conduce a producir más NMG). En general, se prefiere emplear una velocidad de entrada del oxígeno de modo que se utilice al menos aproximadamente 40% del oxígeno. Más preferiblemente, la velocidad de entrada del oxígeno es tal que se utiliza al menos aproximadamente 60% del oxígeno. Aún más preferiblemente, la velocidad de entrada del oxígeno es tal que se utiliza al menos aproximadamente 80% del oxígeno. Lo más preferiblemente, la velocidad es tal que se utiliza al menos aproximadamente 90% del oxígeno. Tal como se emplea en la presente, el porcentaje de oxígeno utilizado es igual a:  $(\text{la velocidad total de consumo de oxígeno} \div \text{velocidad de entrada del oxígeno}) \times 100\%$ . La expresión "velocidad total de consumo de oxígeno" significa la suma de (i) la velocidad de consumo de oxígeno ( $R_i$ ) de la reacción de oxidación del reactivo de PMIDA para formar el producto de N-(fosfonometil)glicina y formaldehído; (ii) la velocidad de consumo de oxígeno ( $R_{ii}$ ) de la reacción de oxidación del formaldehído para formar ácido fórmico; y (iii) la velocidad de consumo de oxígeno ( $R_{iii}$ ) de la reacción de oxidación del ácido fórmico para formar dióxido de carbono y agua.

En diversas realizaciones de esta invención, el oxígeno se introduce en el reactor tal como se describió anteriormente hasta que se haya oxidado la mayor parte del reactivo de PMIDA, y después se emplea una velocidad de entrada de oxígeno reducida. Esta velocidad de entrada reducida preferiblemente se emplea después de que se haya consumido aproximadamente 75% del reactivo de PMIDA. Más preferiblemente, la velocidad de entrada reducida preferiblemente se emplea después de que se haya consumido aproximadamente 80% del reactivo de PMIDA. Cuando el oxígeno se suministra como oxígeno puro o aire enriquecido en oxígeno, puede lograrse una velocidad de entrada reducida purgando el reactor con aire (no enriquecido), preferiblemente a una velocidad de entrada volumétrica no mayor que la velocidad volumétrica a la que se introdujo el oxígeno molecular puro o el aire enriquecido con oxígeno antes del purgado con aire. La velocidad de entrada de oxígeno reducida preferiblemente se mantiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 minutos, y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 minutos. Mientras que el oxígeno se está introduciendo a la velocidad reducida, la temperatura preferiblemente se mantiene a la misma temperatura o a una temperatura menor que la temperatura a la que transcurrió la reacción antes del purgado con aire. De modo similar, la presión se mantiene igual o se utiliza una presión menor que la presión a la que transcurrió la reacción antes del purgado con aire. El uso de una velocidad de entrada del oxígeno reducida en un momento cercano al final de la reacción de PMIDA permite reducir la cantidad de formaldehído residual presente

en la disolución de reacción sin producir cantidades perjudiciales de AMPA por la oxidación del producto de N-(fosfonometil)glicina.

5 En realizaciones en las que el catalizador incluye un metal noble, pueden observarse menores pérdidas de metal noble con esta invención si se mantiene o introduce un agente reductor sacrificial en la disolución de reacción. Los agentes reductores adecuados incluyen formaldehído, ácido fórmico, y acetaldehído. Lo más preferiblemente, se emplea ácido fórmico, formaldehído, o sus mezclas. Los experimentos realizados según esta invención indican que si se añaden pequeñas cantidades de ácido fórmico, formaldehído, o sus combinaciones, a la disolución de reacción, el catalizador preferentemente realiza la oxidación del ácido fórmico o del formaldehído antes de realizar la oxidación del reactivo de PMIDA, y después será más activo para realizar la oxidación del ácido fórmico y del formaldehído durante la oxidación del PMIDA. Preferiblemente, se añade de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5,0% en peso ( $[\text{masa del ácido fórmico, formaldehído o sus combinaciones} \div \text{masa total de reacción}] \times 100\%$ ) de agente reductor sacrificial, más preferiblemente se añade de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 3,0% de agente reductor sacrificial, y lo más preferiblemente se añade de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1,0% en peso de agente reductor sacrificial.

15 En ciertas realizaciones, el formaldehído y el ácido fórmico sin reaccionar se reciclan de nuevo hacia la mezcla de reacción para su uso en posteriores ciclos. En este caso, también puede utilizarse una corriente de reciclaje acuosa que comprende formaldehído y/o ácido fórmico para solubilizar el reactivo de PMIDA en los posteriores ciclos. Esta corriente de reciclaje puede generarse mediante la evaporación de agua, formaldehído, y ácido fórmico de la mezcla de reacción de oxidación para concentrar y/o cristalizar el producto de N-(fosfonometil)glicina. Puede resultar adecuado para el reciclaje un condensado suspendido en la parte superior que contenga formaldehído y ácido fórmico.

20 Tal como se indicó anteriormente, los catalizadores de la oxidación descritos anteriormente que incluyen una composición de metal de transición que comprende un metal de transición, nitrógeno, y carbono formada sobre un soporte de carbono según se describe en la presente, que preferiblemente no contienen sustancialmente una fase activa de metal noble, son eficaces para la oxidación del formaldehído para producir ácido fórmico, dióxido de carbono y agua. En particular, estos catalizadores de la oxidación son eficaces para la oxidación del subproducto de formaldehído producido en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Más en concreto, estos catalizadores se caracterizan por su eficacia para catalizar la oxidación del formaldehído, de modo que cuando una disolución acuosa representativa que contiene aproximadamente 0,8% en peso de formaldehído y que tiene un pH de aproximadamente 1,5 se pone en contacto con un agente oxidante en presencia de dicho catalizador a una temperatura de aproximadamente 100 °C, al menos aproximadamente 5%, preferiblemente al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 15%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, o incluso al menos aproximadamente 30% en peso de dicho formaldehído se convierte en ácido fórmico, dióxido de carbono y/o agua.

35 Los catalizadores de la oxidación que incluyen una composición de metal de transición que comprende un metal de transición, nitrógeno y carbono formada sobre un soporte de carbono según se describe en la presente, que preferiblemente no contienen sustancialmente una fase activa de metal noble, son particularmente eficaces para catalizar la oxidación en fase líquida del formaldehído para formar ácido fórmico, dióxido de carbono y/o agua en presencia de un reactivo de PMIDA, tal como ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Más en concreto, este catalizador se caracteriza por su eficacia para catalizar la oxidación del formaldehído, de modo que cuando una disolución acuosa representativa que contiene aproximadamente 0,8% en peso de formaldehído y aproximadamente 6% en peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético y que tiene un pH de aproximadamente 1,5 se pone en contacto con un agente oxidante en presencia de dicho catalizador a una temperatura de aproximadamente 100 °C, al menos aproximadamente 50%, preferiblemente al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 70%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 80%, y en especial al menos aproximadamente 90% en peso de dicho formaldehído se convierte en ácido fórmico, dióxido de carbono y/o agua.

50 Generalmente, la concentración de N-(fosfonometil)glicina en la mezcla del producto puede ser tan alta como 40% en peso, o mayor. Preferiblemente, la concentración de N-(fosfonometil)glicina es de aproximadamente 5% a aproximadamente 40%, más preferiblemente de aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, y aún más preferiblemente de aproximadamente 9% a aproximadamente 15%. Las concentraciones de formaldehído en la mezcla del producto generalmente son menores que aproximadamente 0,5% en peso, más preferiblemente menores que aproximadamente 0,3%, y aún más preferiblemente menores que aproximadamente 0,15%.

55 Después de la oxidación, el catalizador preferiblemente se separa después mediante filtración. El producto de N-(fosfonometil)glicina entonces puede aislarse mediante precipitación, por ejemplo, mediante evaporación de un porción del agua y enfriamiento.

En ciertas realizaciones (por ejemplo, aquellas en las que el catalizador incluye un metal noble), debe reconocerse que el catalizador de esta invención tiene la capacidad de ser reutilizado a lo largo de varios ciclos, dependiendo de

lo oxidada que esté su superficie tras su uso. Incluso después de que el catalizador se vuelva muy oxidado, puede reutilizarse tras ser reactivado. Para reactivar un catalizador que tiene una superficie muy oxidada, la superficie preferiblemente primero se lava para eliminar los compuestos orgánicos de la superficie. Después preferiblemente se reduce de la misma manera que un catalizador se reduce después de que el metal noble se haya depositado sobre la superficie del soporte, según se describió anteriormente.

Se ha descubierto que el uso del catalizador descrito anteriormente para la deshidrogenación de la dietanolamina para producir ácido iminodiacético de sodio no produce una cantidad significativa de sarcosina debido a la ausencia de níquel en el catalizador. Por ejemplo, generalmente el producto de la deshidrogenación de la dietanolamina que emplea el catalizador de la presente invención no contiene más de aproximadamente 10% en peso de subproductos, que incluyen sarcosina, glicina y ácido oxálico. Como beneficio añadido, el catalizador no requiere la presencia de un metal noble caro.

La reacción de deshidrogenación se realiza en un entorno alcalino (es decir, un entorno básico) poniendo en contacto el alcohol primario con un catalizador en una zona de reacción calentada (es decir, deshidrogenación) que contiene un medio alcalino que contiene el catalizador. De modo más específico, esta reacción generalmente se realiza en presencia de una base fuerte que tiene un valor de  $pK_a$  de al menos aproximadamente 11, más preferiblemente al menos aproximadamente 12, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 13. Las bases adecuadas incluyen, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, o CsOH), hidróxidos de metal alcalinotérreo (por ejemplo,  $Mg(OH)_2$  o  $Ca(OH)_2$ ), NaH, e hidróxido de tetrametilamonio. De estas bases a menudo se prefieren los hidróxidos de metal alcalino (en particular, NaOH y KOH, y aún más en particular NaOH) debido a su solubilidad en agua bajo las condiciones de reacción, así como su fácil disponibilidad en el mercado y su facilidad de manipulación.

La cantidad preferida de base introducida en la zona de reacción depende, por ejemplo, de los moles de grupos alcohol primario introducidos en la zona de reacción. Preferiblemente, se introduce al menos aproximadamente un equivalente molar de base por mol de grupos hidroxilo del alcohol primario. Así, por ejemplo, si la base es NaOH y el alcohol primario es monoetanolamina, preferiblemente se introduce al menos aproximadamente 1 mol de NaOH por mol de monoetanolamina. Por otra parte, si el alcohol primario es dietanolamina, se introducen preferiblemente al menos 2 moles de NaOH por mol de dietanolamina. En una realización particularmente preferida, se introducen de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 2,0 equivalentes molares de base por grupo hidroxilo del alcohol. El hidróxido puede estar en forma, por ejemplo, de copos, polvo, gránulos, o una disolución acuosa.

La reacción normalmente se realiza en un medio líquido que comprende el alcohol y habitualmente un disolvente para el alcohol y/o la base. El alcohol, la base y el catalizador se introducen en el medio líquido, y la reacción se desarrolla en el medio líquido dentro de la zona de reacción. Puede introducirse un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en el medio de reacción en diversas formas, por ejemplo, en forma copos, polvo, gránulos, o una disolución acuosa.

Preferiblemente, el disolvente está presente en el medio de reacción líquido en una proporción suficiente para disolver casi toda (preferiblemente toda) la base. El disolvente también está presente preferiblemente en una proporción suficiente para mantener el sustrato de alcohol primario y el producto de la sal de ácido carboxílico en una forma solubilizada.

El agua normalmente es el disolvente preferido debido a su bajo coste, amplia disponibilidad, y facilidad de manipulación. El alcohol, la base y el disolvente preferiblemente se combinan en proporciones relativas de modo que, al principio de un ciclo de reacción discontinua o en el extremo corriente arriba de un reactor de flujo, el medio de reacción contiene al menos aproximadamente 1 mol de alcohol por litro de medio de reacción, generalmente entre aproximadamente 1,8 y aproximadamente 2,5 moles de alcohol por litro de medio de reacción, y al menos aproximadamente 3 moles de base por litro de medio de reacción, generalmente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 5 moles de alcohol por litro de base. La proporción molar de disolvente a base y de disolvente a alcohol generalmente es entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,2 y entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 2,0, respectivamente, más generalmente entre aproximadamente 0,85 y aproximadamente 1 y entre aproximadamente 1 y aproximadamente 1,8, respectivamente. En un sistema de reacción de retromezclado continuo, el disolvente, la base y el alcohol preferiblemente se introducen en el medio de reacción en proporciones relativas equivalentes a las anteriores concentraciones y proporciones.

De modo conveniente, el catalizador se suspende en el medio de reacción líquido. Como alternativa, el medio de reacción que contiene una base y un alcohol puede hacerse fluir a través de un lecho fijo de cuerpos de catalizadores. En un sistema de catalizador en suspensión, la carga de catalizador preferida (es decir, la concentración preferida de catalizador en el medio de reacción líquido) depende, por ejemplo, de la concentración inicial del sustrato de alcohol primario en su interior, o de las velocidades relativas a las que se introduce el disolvente, el catalizador y la base en la zona de reacción. Generalmente, la carga del catalizador en un sistema de reacción de flujo continuo o discontinuo es al menos de aproximadamente 1% en peso con relación al contenido en

5 sustrato de alcohol primario inicial del medio de reacción (es decir,  $[\text{masa de catalizador} \div \text{masa del sustrato de alcohol primario}] \times 100\%$ ). Más preferiblemente, la carga del catalizador es de aproximadamente 1% a aproximadamente 70% (aún más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 40%) en peso del sustrato de alcohol primario. En un sistema de reacción de retromezclado continuo, el catalizador y el alcohol primario preferiblemente se introducen en el reactor en estas mismas proporciones o en proporciones similares.

10 La carga preferida del catalizador también depende, por ejemplo, de la masa total del medio líquido alcalino en el que el catalizador se suspende. Generalmente, la carga del catalizador es al menos aproximadamente 0,1% en peso de la masa total del medio alcalino (es decir,  $[\text{masa del catalizador} \div \text{masa total del medio alcalino}] \times 100\%$ ), y más generalmente al menos aproximadamente 5% en peso de la masa total del medio líquido alcalino. Más preferiblemente, la carga del catalizador es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% (aún más preferiblemente de aproximadamente 3,5% a aproximadamente 10%, y aún más preferiblemente de aproximadamente 3,5% a aproximadamente 5%) en peso de la masa total del medio líquido alcalino. Unas concentraciones mayores que aproximadamente 10% en peso puede ser difíciles de filtrar. Por otra parte, unas concentraciones menores que aproximadamente 0,1% en peso tienden a producir una velocidades menores que las óptimas.

15 El catalizador en partículas pueden cargarse en un medio alcalino acuoso para formar una suspensión para poner en contacto la dietanolamina con el catalizador para producir una suspensión del producto de la reacción de deshidrogenación que comprende el catalizador y ácido iminodiacético de disodio. Generalmente, en dicha realización, la suspensión comprende al menos aproximadamente 3,5% en peso de catalizador, y más generalmente de aproximadamente 3,5% a aproximadamente 10% en peso. Entonces se recupera el ácido iminodiacético de disodio de la suspensión del producto de reacción.

20 Independientemente de si la reacción se realiza en un modo discontinuo o continuo, preferiblemente se desarrolla sustancialmente hasta su conclusión, por ejemplo, hasta una conversión de al menos aproximadamente 90%, más preferiblemente al menos aproximadamente 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente 98%. Sin embargo, como alternativa, el sistema de reacción puede hacerse funcionar a conversiones más bajas, separándose el alcohol no reaccionado de la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante destilación, y reciclándose como parte de la alimentación al reactor. Cuando el reactor se hace funcionar a una conversión del alcohol significativamente menor que la cuantitativa, puede ser preferible buscar una conversión mayor de base, puesto que puede resultar menos factible separar y reciclar la base, en especial una base inorgánica, tal como NaOH o KOH. En estos casos, la proporción de base a alcohol introducida en el reactor puede ser significativamente menor que 1,0. Por ejemplo, si la conversión es sólo del 60%, la proporción de base a alcohol puede ser sólo de 0,55 a 0,65.

25 La reacción generalmente se realiza a una temperatura de al menos aproximadamente 70 °C, preferiblemente de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C, más preferiblemente de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C, aún más preferiblemente de aproximadamente 145 °C a aproximadamente 155 °C, y aún más preferiblemente a aproximadamente 150 °C (en particular cuando el alcohol primario es dietanolamina y el producto deseado es la sal del ácido iminodiacético). Aunque pueden emplearse una temperaturas de reacción fuera de estos intervalos, los resultados generalmente son menores que los óptimos. Por ejemplo, a unas temperaturas menores que aproximadamente 120 °C, la velocidad de reacción tiende a ser lenta. Y a unas temperaturas mayores que aproximadamente 220 °C, el catalizador normalmente empieza a perder selectividad. Como ejemplo, a medida que la temperatura de la reacción aumenta por encima de aproximadamente 150 °C (y en particular a medida que la temperatura aumenta por encima de aproximadamente 220 °C), la reacción de deshidrogenación de la dietanolamina tiende a formar más subproducto de sal de glicina, y por tanto a ser menos selectiva hacia la formación del producto de la sal del ácido iminodiacético deseada.

30 La reacción se realiza preferiblemente bajo presión. Más concretamente, la reacción normalmente se realiza bajo una presión suficiente para evitar que la mezcla hierva a la temperatura de reacción. A unas temperaturas de reacción de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C, la presión preferiblemente es al menos aproximadamente 5 kg/cm<sup>2</sup>, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 kg/cm<sup>2</sup>, aún más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 kg/cm<sup>2</sup>, aún más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 11 kg/cm<sup>2</sup> (es decir, de aproximadamente 792,90 kPa a aproximadamente 1068,69 kPa), y lo más preferiblemente de aproximadamente 9,5 kg/cm<sup>2</sup> (es decir, 930,79 kPa). Aunque pueden utilizarse presiones mayores, normalmente son menos deseables porque unas presiones mayores que aproximadamente 30 kg/cm<sup>2</sup> tienden a reducir la velocidad de reacción. En ciertas realizaciones, la zona de reacción de deshidrogenación está bajo una presión total no mayor que aproximadamente 9,5 kg/cm<sup>2</sup> (930,79 kPa), siendo la presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 0 kg/cm<sup>2</sup> (0 kPa) al principio de la reacción, a aproximadamente 9,5 kg/cm<sup>2</sup> (930,79 kPa) (es decir, la presión total) en el pico de la reacción.

35 La reacción de deshidrogenación preferiblemente se realiza bajo una atmósfera no oxidante (preferiblemente, una atmósfera que contenga un gas noble y/o N<sub>2</sub>, más preferiblemente N<sub>2</sub> cuando la reacción se realiza a nivel

comercial) para evitar la oxidación de la superficie del catalizador (la atmósfera también contendrá  $H_2$  que se produce durante la deshidrogenación). Esta preferencia surge del hecho de que la oxidación del cobre cerca de la superficie del catalizador tiende a reducir la actividad y la selectividad del catalizador.

5 La reacción de deshidrogenación puede realizarse en una amplia diversidad de sistemas de reactores discontinuos, semidiscontinuos, y continuos. La configuración del reactor no es crítica. Las configuraciones de reactores convencionales adecuados incluyen, por ejemplo, reactores de tanque agitado, reactores de lecho fijo, reactores de lecho de goteo, reactores de lecho fluidificado, reactores de flujo de burbujas, reactores de flujo de lecho corto, y reactores de flujo paralelo. A menudo, las configuraciones de reacciones más preferidas son reactores de tanque agitado. Sin embargo, cuando el hidrógeno producido en la reacción de deshidrogenación se introduce en una célula de combustible, la configuración de reactor preferida comprende un reactor de lecho fijo, seguido de una adsorción de gas-líquido.

15 Durante un ciclo de reacción discontinuo, se introducen generalmente al menos aproximadamente 200 g de dietanolamina por kg de medio alcalino en una zona de reacción de deshidrogenación para cada ciclo de reacción. Preferiblemente, se introducen al menos aproximadamente 225 g de dietanolamina por kg de medio alcalino en una zona de reacción de deshidrogenación para cada ciclo de reacción. Generalmente, al menos aproximadamente 5% de la dietanolamina presente en la zona de reacción de deshidrogenación se convierte en ácido iminodiacético de disodio.

20 En general, un alcohol primario se convertirá en una sal de un ácido carboxílico a una proporción de recambio final de al menos aproximadamente 2 moles de sal producidos por mol de cobre. Preferiblemente, la dietanolamina se convierte en ácido iminodiacético de disodio dentro de la zona de reacción de deshidrogenación a una proporción de recambio final de al menos aproximadamente 1 mol de dietanolamina por mol de cobre.

25 En un sistema de reacción en suspensión, la mezcla de reacción preferiblemente se filtra para la separación del catalizador del medio líquido. Preferiblemente, el catalizador separado se recicla hacia el reactor para la posterior conversión del alcohol en ácido carboxílico. En un sistema de reacción de catalizador en suspensión, la proporción de recambio por ciclo o pase a través del reactor es en general al menos aproximadamente 1 mol de dietanolamina por mol de cobre. Generalmente, la proporción de recambio por ciclo o pase a través del reactor es al menos aproximadamente 10 moles de dietanolamina por mol de cobre, más generalmente al menos 15 moles de dietanolamina por mol de cobre, y aún más generalmente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 moles de dietanolamina por mol de cobre. Las proporciones de recambio preferidas descritas anteriormente en la presente se realizan mediante múltiples reciclajes de la masa del catalizador o mediante múltiples pases del catalizador a través del reactor. En un sistema de reactor fijo o de lecho fluido, la proporción de recambio final refleja la frecuencia con la que la masa del catalizador o los cuerpos de catalizadores se retiran del sistema de reacción y/o se regeneran para su posterior uso, y el volumen de los reactantes y productos que fluyen a través del lecho entre sucesivas operaciones de regeneración o retirada del catalizador.

35 La dietanolamina puede introducirse en la zona de reacción de deshidrogenación de modo continuo o intermitente para ponerse en contacto con el catalizador para formar una mezcla de producto que comprende ácido iminodiacético de disodio. De forma similar, la mezcla de producto puede retirarse de modo continuo o intermitente de la mezcla de producto.

40 Cuando el catalizador se recicla y/o se reutiliza a través de múltiples ciclos de reacción o pases, la migración del metal depositado sobre el soporte de carbono tiende a producirse durante uno o más de los ciclos de reacción o pases iniciales. En un sistema de lecho fijo o fluido continuo, esta migración tiende a producirse durante las primeras horas de la operación. En general, las partículas de metal depositadas tienden a migrar desde porciones menos estables a más estables de la superficie del soporte de carbono. Esta migración debida a la inestabilidad de uno o más sitios en general se completa después de los ciclos iniciales (es decir, el primero y segundo) de reacción de un sistema discontinuo, o en los primeros pases u otras operaciones de un sistema continuo, proporcionando con ello un catalizador que muestra una estabilidad adecuada a lo largo de múltiples ciclos de reacción, pases, etc.

45 Cuando la deshidrogenación se realiza en un sistema de reactor continuo, el tiempo de residencia en la zona de reacción puede variar ampliamente dependiendo del catalizador específico y de las condiciones empleadas. De forma similar, cuando la deshidrogenación se realiza en un reactor discontinuo, el tiempo de reacción generalmente también variará ampliamente dependiendo de estos factores. Normalmente, la deshidrogenación se comporta como una reacción de primer orden, en particular hacia el final de la reacción. Así, el tiempo de residencia preferido en una zona de reacción continua (o el tiempo de reacción preferido en una zona de reacción discontinua) también dependerá del grado deseado de conversión.

55 Pueden utilizarse diversos compuestos del ácido iminodiacético (preferiblemente sales de metal alcalino del ácido iminodiacético, y aún más preferiblemente una sal de sodio del ácido iminodiacético) producidas utilizando el catalizador de la deshidrogenación como materia prima para preparar la N-(fosfonometil)glicina y las sales

- agronómicamente aceptables de la N-(fosfonometil)glicina. Las sales del ácido iminodiacético, por ejemplo, pueden fosfonometilarse en una zona de reacción que contenga HCl, ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y formaldehído ( $CH_2O$ ) para formar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético según se describe, por ejemplo, en la patente de EEUU nº 4.775.498 (Gentilcore). El ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, a su vez, puede ponerse en contacto con el oxígeno en presencia del catalizador de la oxidación descrito en la presente para escindir de modo oxidativo un grupo carboximetilo para formar N-(fosfonometil)glicina. Además, la N-(fosfonometil)glicina preparada según la presente invención puede procesarse después según muchos procedimientos muy conocidos en la técnica para producir sales agronómicamente aceptables de la N-(fosfonometil)glicina que se emplean habitualmente en composiciones de glifosato herbicidas. Tal como se emplea en la presente, una "sal agronómicamente aceptable" se define como una sal que contiene un catión o cationes que permiten la actividad herbicida útil desde el punto de vista agrícola y económico de un anión de N-(fosfonometil)glicina. Este catión puede ser, por ejemplo, un catión de metal alcalino (por ejemplo, un ion de sodio o potasio), un ion de amonio, un ion de isopropilamonio, un ion de tetraalquilamonio, un ion de trialkilsulfonio, una amina primaria protonada, una amina secundaria protonada, o una amina terciaria protonada.
- La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que sólo se ofrecen como ilustración.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Este ejemplo detalla la preparación de un precursor de un catalizador que contiene hierro sobre un soporte de carbono.

- Un soporte de carbono en partículas (10,0 g) que tiene una superficie específica de Langmuir de aproximadamente  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  se añadió a un matraz de 1 litro que contenía agua desionizada (400 ml) para formar una suspensión. El pH de la suspensión es de aproximadamente 8,0 y la temperatura de aproximadamente  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Se añadió cloruro de hierro ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) (0,489 g) a un vaso de precipitado de 100 ml que contenía agua desionizada (30 ml) para formar una disolución transparente. La disolución de hierro se añadió de forma gradual a lo largo de 15 minutos (es decir, a una velocidad de aproximadamente 2 ml/minuto). El pH de la suspensión de carbono se mantuvo de aproximadamente 4 a aproximadamente 4,4 mediante la coadición de una disolución al 0,1% en peso de hidróxido de sodio (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI). Se añadieron aproximadamente 5 ml de la disolución de hidróxido de sodio al 0,1% en peso a la suspensión de carbono durante la adición de la disolución de hierro. El pH de la suspensión se controló utilizando un pH-metro (Thermo Orion modelo 290).

Después de completar la adición de la disolución de hierro a la suspensión de carbono, la suspensión se agitó durante 30 minutos utilizando una varilla de agitación mecánica (a 50% de emisión) (IKA-Werke RW16 Basic) controlándose el pH de la suspensión utilizando un pH-metro y manteniéndose a aproximadamente 4,4 mediante la adición gota a gota de hidróxido de sodio al 0,1% en peso o  $HNO_3$  al 0,1% en peso.

- La suspensión entonces se calentó bajo un manto de nitrógeno hasta  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de aproximadamente  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto mientras el pH se mantiene a 4,4. Tras alcanzar  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , el pH de la suspensión lentamente aumenta mediante la adición de hidróxido de sodio al 0,1% en peso (5 ml) según el siguiente perfil de pH: el pH se mantiene a aproximadamente 5,0 durante 10 minutos, se aumenta hasta 5,5, se mantiene a 5,5 durante aproximadamente 20 minutos a pH 5,5, y se agita durante aproximadamente 20 minutos tras lo cual se alcanza un pH constante de 6,0.
- La mezcla resultante se filtró y se lavó con una buena cantidad de agua desionizada (aproximadamente 500 ml) y la torta húmeda se secó durante aproximadamente 16 horas en una estufa de vacío a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . El precursor contenía aproximadamente 1,0% en peso de hierro.

#### Ejemplo 2

- Este ejemplo detalla la preparación de un catalizador que contiene hierro sobre un soporte de carbono utilizando un precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 1.

El precursor que contiene hierro (5,0 g) se cargó sobre un reactor de tubo Hastelloy C cargado con un material aislante de alta temperatura. El reactor se purgó con argón introducido en el reactor a una velocidad de aproximadamente  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  a aproximadamente  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 15 minutos. Se insertó un termopar en el centro del reactor para cargar el material precursor.

- La temperatura del reactor entonces aumentó hasta aproximadamente  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a lo largo de aproximadamente 15 minutos, durante lo cual se introdujo en el reactor una mezcla del 10%/90% (en v/v) de acetonitrilo y argón (Airgas,

5 Inc., Radnor, PA) a una velocidad de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/minuto. La temperatura del reactor entonces aumentó hasta aproximadamente 950 °C a lo largo de 30 minutos, durante lo cual se hizo fluir a través del reactor una mezcla del 10%/90% (en v/v) de acetonitrilo y argón a una velocidad de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/minuto. El reactor se mantuvo a aproximadamente 950 °C durante aproximadamente 120 minutos. El reactor se enfrió hasta aproximadamente 20 °C a lo largo de 90 minutos bajo un flujo de argón a aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/minuto.

El catalizador resultante contiene aproximadamente 1% en peso de hierro.

### Ejemplo 3

10 Este ejemplo detalla la preparación de un precursor de un catalizador que contiene cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto.

Un soporte de carbono en partículas (10,0 g) que tiene una superficie específica de Langmuir de aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g se añadió a un matraz de 1 litro que contenía agua desionizada (400 ml) para formar una suspensión. El pH de la suspensión es de aproximadamente 8,0 y la temperatura de aproximadamente 20 °C.

15 Se añadió cloruro de cobalto (CoCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (0,285 g) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) a un vaso de precipitado de 100 ml que contenía agua desionizada (60 ml) para formar una disolución transparente. La disolución de cobalto se añadió a la suspensión de carbono de forma gradual a lo largo de 30 minutos (es decir, a una velocidad de aproximadamente 2 ml/minuto). El pH de la suspensión de carbono se mantuvo de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 8,0 durante la adición de la disolución de cobalto mediante la coadición de una disolución al 0,1% en peso de hidróxido de sodio (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI). Se añadió aproximadamente 1 ml de la disolución de hidróxido de sodio al 0,1% en peso a la suspensión de carbono durante la adición de la disolución de cobalto. El pH de la suspensión se controló utilizando un pH-metro (Thermo Orion modelo 290).

25 Después de completar la adición de la disolución de cobalto a la suspensión de carbono, la suspensión se agitó utilizando una varilla de agitación mecánica a 50% de emisión (IKA-Werke RW16 Basic) durante aproximadamente 30 minutos; el pH de la suspensión se controló utilizando un pH-metro y se mantiene a aproximadamente 8,0 mediante la adición gota a gota de hidróxido de sodio al 0,1% en peso (1 ml) o HNO<sub>3</sub> al 0,1% en peso (1 ml). La suspensión entonces se calentó bajo un manto de nitrógeno hasta 45 °C a una velocidad de aproximadamente 2 °C por minuto mientras el pH se mantiene a 8,0 mediante la adición gota a gota de hidróxido de sodio al 0,1% en peso (1 ml) o HNO<sub>3</sub> al 0,1% en peso (1 ml). Tras alcanzar 45 °C, la suspensión se agita con la barra de agitación mecánica descrita anteriormente durante 20 minutos a una temperatura constante de 45 °C y un pH de 8,0. La suspensión entonces se calienta hasta 50 °C y su pH se ajusta a 8,5 mediante la adición de una disolución de hidróxido de sodio al 0,1% en peso (5 ml); la suspensión se mantiene en estas condiciones durante aproximadamente 20 minutos. La suspensión entonces se calienta hasta 60 °C, su pH se ajusta a 9,0 mediante la adición de una disolución de hidróxido de sodio al 0,1% en peso (5 ml), y se mantiene en estas condiciones durante aproximadamente 10 minutos.

La mezcla resultante se filtró y se lavó con una buena cantidad de agua desionizada (aproximadamente 500 ml) y la torta húmeda se secó durante aproximadamente 16 horas en una estufa de vacío a 120 °C. El precursor contenía aproximadamente 1,0% en peso de cobalto.

### Ejemplo 4

40 Este ejemplo detalla la preparación de un precursor de un catalizador que contiene cobalto sobre un soporte de carbono utilizando un precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3.

45 El precursor del catalizador que contiene cobalto preparado como se describió anteriormente en el ejemplo 3 (5,0 g) se cargó en un reactor de tubo Hastelloy C cargado con un material aislante de alta temperatura. El reactor se purgó con argón introducido en el reactor a una velocidad de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/min a aproximadamente 20 °C durante aproximadamente 15 minutos. Se insertó un termopar en el centro del reactor para cargar el material precursor.

50 La temperatura del reactor entonces aumentó hasta aproximadamente 700 °C, durante lo cual se introdujo en el reactor una mezcla del 50%/50% (en v/v) de hidrógeno y metano (Airgas, Inc., Radnor, PA) a una velocidad de aproximadamente 20 cm<sup>3</sup>/minuto, y argón a una velocidad de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/min. El reactor se mantuvo a aproximadamente 700 °C durante aproximadamente 120 minutos.

El reactor se enfrió hasta aproximadamente 20 °C a lo largo de 90 minutos bajo un flujo de argón a

aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/minuto.

El catalizador resultante contiene aproximadamente 1% en peso de cobalto.

También se preparó un catalizador que contiene cobalto al 1% a partir del precursor preparado como se describe en el ejemplo 3, según se describe en el ejemplo 2, utilizando acetonitrilo.

## 5 Ejemplo 5

Se prepararon diversos catalizadores de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono según el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 4 variando en general la atmósfera introducida en el reactor.

Entorno de metano/hidrógeno: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno de metano/hidrógeno a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de una mezcla del 50%/50% (en v/v) de metano e hidrógeno.

Entorno del reactor de amoniaco: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno de NH<sub>3</sub> a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/minuto de NH<sub>3</sub> y de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón.

Entorno del reactor de amoniaco: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno de NH<sub>3</sub> a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/minuto de NH<sub>3</sub>, 20 cm<sup>3</sup>/minuto de hidrógeno, y de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón.

Entorno del reactor de amoniaco/metano: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno de NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 25 cm<sup>3</sup>/minuto de NH<sub>3</sub>, 25 cm<sup>3</sup>/minuto de una mezcla del 50%/50% (en v/v) de hidrógeno/metano, y 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón.

Entorno del reactor de acetonitrilo: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno que contiene acetonitrilo a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón, y aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/minuto de vapor de acetonitrilo.

Entorno de butilamina: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno que contiene butilamina a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón, y aproximadamente 15 cm<sup>3</sup>/minuto de vapor de butilamina.

Entorno de piridina: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno que contiene piridina a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón, y aproximadamente 3 cm<sup>3</sup>/minuto de vapor de piridina.

Entorno de pirrol: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno que contiene pirrol a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) se trató en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón, y aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>/minuto de vapor de pirrol.

Entorno de picolonitrilo: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno que contiene picolonitrilo a partir

del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) y el picolonitrilo (3 g) se trataron en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón.

5 Entorno de melamina: Se preparó un catalizador de carburo-nitruro de cobalto sobre un soporte de carbono que contiene 1% en peso de cobalto según se describe en el ejemplo 4 en un entorno que contiene melamina a partir del precursor preparado según el procedimiento indicado anteriormente en el ejemplo 3. El precursor del catalizador (5,0 g) y la melamina (1 g) se trataron en el reactor utilizando un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/minuto de argón.

Se preparó un catalizador que contiene cobalto sobre un soporte de carbono utilizando un compuesto organometálico (ftalocianina-cobalto(II)).

10 Un soporte de carbono en partículas (5,0 g) que tiene una superficie específica de Langmuir de aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g y acetona (200 ml) (Aldrich, Milwaukee, WI) se añadieron a un matraz de 1 litro para formar una suspensión. Se disolvió ftalocianina-cobalto(II) (0,490 g) en acetona (200 ml) contenida en un matraz de 1 litro. La disolución que contiene cobalto se añade a la suspensión del soporte de carbono a lo largo de aproximadamente 30 a 40 minutos.

15 La suspensión se agitó utilizando una varilla de agitación mecánica a 50% de emisión a aproximadamente 20 °C durante 48 horas bajo un manto de nitrógeno. La suspensión se filtró y se secó en una estufa de vacío durante aproximadamente 16 horas a 120 °C bajo un pequeño flujo de nitrógeno de aproximadamente 20 cm<sup>3</sup>/minuto. El precursor resultante contiene aproximadamente 1% en peso de cobalto.

20 El precursor del catalizador seco (5,0 g) se cargó en el reactor de tubo Hastelloy C descrito en el ejemplo 23. El reactor se purgó con nitrógeno introducido a una velocidad de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/minuto a aproximadamente 20 °C durante aproximadamente 15 minutos. Se insertó un termopar en el centro del reactor para cargar el material precursor.

25 La temperatura del reactor entonces aumentó hasta aproximadamente 950 °C a lo largo de aproximadamente 45 minutos bajo un flujo de argón de 100 cc/min. La temperatura del reactor se mantuvo a aproximadamente 950 °C durante aproximadamente 120 minutos. El catalizador resultante contiene aproximadamente 1% en peso de cobalto.

### Ejemplo 6

Este ejemplo detalla la preparación de un precursor de carburo-nitruro de hierro sobre un soporte de carbono a partir de un precursor de tetrafenilporfirina (FeTPP).

30 Se añadió un soporte de carbono (8,0 g) a un matraz de 1 litro y se cargó con 400 ml de acetona para formar una suspensión. Se añadió gota a gota una disolución (200 ml) que contenía cloruro de tetrafenilporfirina-hierro(III) (FeTPP) (2,0 g) en acetona a la suspensión de carbono durante 30-40 minutos. La suspensión entonces se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas bajo un manto de nitrógeno.

La mezcla resultante se filtró y se secó durante la noche en una estufa de vacío a 120 °C bajo un pequeño flujo de nitrógeno. El precursor resultante contiene aproximadamente 1,1% en peso de hierro.

### 35 Ejemplo 7

Este ejemplo detalla un análisis de difracción de polvo de rayos X (XRD) de diversos catalizadores preparados bajo condiciones diferentes. Los catalizadores se preparan en general según el procedimiento indicado anteriormente en los anteriores ejemplos 2, 4, 5 o 6. Las muestras y las condiciones para su preparación se describen en la siguiente tabla 28.

Tabla 28

Muestra del catalizador	Condiciones de procesamiento
1) CoCN al 1,5%/C	CH <sub>3</sub> CN tratado a 950 °C durante 2 horas
2) CoCN al 5%/C	CH <sub>3</sub> CN tratado a 950 °C durante 2 horas
8) FeCN al 1%/C	CH <sub>3</sub> CN tratado a 950 °C durante 2 horas

Las muestras de polvo se analizaron colocándolas directamente en un soporte de fondo cero y después colocándolas directamente en un difractor Philips PW 1800  $\otimes/\otimes$  utilizando radiación de Cu a 40 KV/30 mA y equipado con un monocromador de haz difractado para eliminar la radiación fluorescente del cobalto.

5 Los patrones de difracción resultantes para las muestras 1 y 2 se indican en las figuras 9-12. Los patrones de difracción para las muestras 1 y 2 (figuras 9-12) detectan grafito y la forma cúbica centrada en las caras (FCC) del cobalto. Se realizó un análisis del tamaño de partícula de las fases de cobalto y grafito mediante el ensanchamiento de las líneas de difracción que es sensible a las partículas en el intervalo de 100 Å a 2000 Å. Los resultados se resumen a continuación en la tabla 29.

10 Tabla 29

Muestra nº	Tamaño de partícula (Å)	
	Cobalto FCC	Grafito
1	122	101
2	145	100

15 Los patrones de difracción para la muestra 8 (figura 11) detectaron grafito, nitruro de cromo (CrN), nitruro de hierro (FeN), cromo, y carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C). El análisis del tamaño de partícula proporcionó un tamaño de partícula del grafito de aproximadamente 124 Å, de nitruro de cromo de aproximadamente 183 Å, y de nitruro de hierro de aproximadamente 210 Å.

20 Se realizó un análisis cuantitativo en las muestras 1 y 2. El patrón interno preferido es ZnO porque que está bien caracterizado y no tiene líneas que se solapan con los picos de interés. Se mezclaron aproximadamente 100 mg de las muestras 1 y 2 con ZnO al 10,7% (muestra 1) y ZnO al 4,89% (muestra 2), y se ensayaron utilizando el procedimiento de XRD descrito anteriormente. La difracción resultante para los patrones de las muestras 1 y 2 se proporcionan en las figuras 12 y 13, respectivamente.

25 Posteriormente, se realizaron análisis cuantitativos en las muestras 1 y 2 utilizando el refinamiento de Rietveld para determinar la cantidad de cada fase. El refinamiento de Rietveld es un programa de ajuste de patrones enteros que calcula un patrón de difracción basado en principios fundamentales, lo compara con el patrón experimental, calcula un error entre los dos patrones, y después modifica el patrón teórico hasta que se minimiza el error residual. En ambos casos, el refinamiento de Rietveld produce unos errores residuales loq en el intervalo de 5-7%. Los resultados del refinamiento de Rietveld se indican a continuación en la tabla 30.

Tabla 30

Muestra nº	Fracciones en peso (%)	
	Cobalto (FCC)	Grafito
1	1,2 ± 0,2%	4,2 ± 0,3%
2	3,7 ± 0,3%	4,6 ± 0,2%

**Ejemplo 8**

Este ejemplo detalla el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras 1, 2, y 8 descritas anteriormente en el ejemplo 7. El análisis de SEM se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6460LV accionado a 30 kV. Las caracterizaciones de TEM se realizaron utilizando un JEOL 1200 EX TEM accionado a 120 keV y/o JEOL 2000 EX TEM accionado a 200 keV.

Las figuras 16 y 17 son imágenes SEM que muestran una vista del polvo de la muestra 1 y una vista en sección transversal, respectivamente. Las figuras 18 y 19 son imágenes SEM que muestran la distribución de los nanotubos de carbono sobre la superficie del sustrato de carbono y la morfología de los nanotubos de carbono, respectivamente. Las figuras 20 y 21 son imágenes SEM que muestran los nanotubos de carbono de la muestra de polvo de la muestra 1.

Las figuras 22 y 23 son imágenes SEM que muestran una vista del polvo de la muestra 2 y una vista en sección transversal, respectivamente. Las figuras 24 y 25 son imágenes SEM que muestran la distribución de las partículas de cobalto en la muestra de polvo de la muestra 2 y una vista en sección transversal, respectivamente. La figura 26 es una imagen SEM que muestra los nanotubos de carbono sobre la superficie del soporte de carbono. La figura 42 es un espectro de espectroscopía de análisis de rayos X de dispersión de energía (EDS) de la muestra de polvo de la muestra 2. El espectro de EDS de la muestra 2 se determinó utilizando un sistema de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía Oxford.

La figura 28 es una imagen SEM de una muestra de polvo de la muestra 8. La figura 29 es una imagen electrónica de retrodispersión de la muestra de polvo de la muestra 8. Las figuras 30 y 31 son imágenes SEM de alto aumento de la muestra de polvo 8 que muestran el crecimiento de los nanotubos de carbono sobre el soporte de carbono. Las figuras 32 y 33 son imágenes TEM que proporcionan una vista en sección transversal de la muestra 8.

El análisis de XPS se realizó en las condiciones analíticas indicadas en la tabla 32.

Tabla 32

Instrumento	Barrido XPS con Physical Electronics Quantum 2000
Fuente de rayos X	monocromática A1 K $\alpha$
Áreas de análisis	0,4 mm x 0,4 mm
Ángulo de despegue	45 grados
Corrección de la carga	C-C, C-H en espectros de CI ajustados a 284,8 eV
Neutralización de la carga	electrones de baja energía e inundación de iones

Los resultados de la concentración en superficie (área comentada) para las muestras 1-6 en términos de porcentaje atómico y porcentaje en peso se detallan a continuación en las tablas 33 y 34, respectivamente.

Tabla 33

Muestra	C	N	O	Cl	Co
1	97,3	1,2	1,0	0,07	0,42
2	97,9	0,2	1,3	0,09	0,52
3	97,9	0,7	0,9	0,05	0,41
4	97,7	0,4	1,2	0,08	0,73
5	97,3	1,8	0,8	0,07	-
6	98,5	0,4	0,8	0,10	0,19

Tabla 34

Muestra	C	N	O	Cl	Co
1	95,1	1,4	1,3	0,2	2,0
2	95,4	0,3	1,6	0,3	2,5
3	95,9	0,8	1,2	0,1	2,0
4	94,4	0,4	1,5	0,2	3,5
5	96,6	2,1	1,1	0,2	-
6	97,3	0,5	1,0	0,3	0,9

Los resultados del ajuste de la curva del cobalto 2p3 para las muestras 1-4 y 6 se resumen en la siguiente tabla 35.

Tabla 35

Muestra	% de Co como metal	% de Co como óxido
1	27	73
2	47	53
3	35	65
4	35	65
6	61	39

- 5 Los resultados de la concentración en superficie (área comentada) para las muestras 7-8 en términos de porcentaje atómico y porcentaje en peso se detallan a continuación en las tablas 36 y 37, respectivamente.

Tabla 36

Muestra	C		O	Na	Cl	Fe
7	97,6	0,7	1,5	0,0	0,1	0,2
8	95,2	0,6	2,6	0,7	0,2	0,8

Tabla 37

Muestra	C		O	Na	Cl	Fe
7	96,2	0,7	2,3	0,0	0,3	0,7
8	90,8	0,6	3,3	1,3	0,6	3,3

Los resultados del ajuste de la curva de hierro (% de Fe) para las muestras 7-8 se resumen a continuación en la tabla 38.

Tabla 38

Muestra	% de Fe como metal	% de Fe como óxido/hidróxido
7	7	93
8	43	57

5

La figura 54 es el espectro de XPS para las muestras 1-6. La figura 55 muestra los espectros de XPS para las muestras 7 y 8.

10

Con referencia al uso de las expresiones “comprende” o “que comprende” a lo largo de toda la memoria descriptiva (incluyendo las siguientes reivindicaciones), a menos que el contexto requiera lo contrario, estas expresiones deben utilizarse basándose y entendiendo claramente que deben interpretarse de modo incluyente, y no excluyente, y los solicitantes pretenden que cada una de estas expresiones se interpreten de esta manera en toda la memoria descriptiva.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la oxidación en fase líquida del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o de una de sus sales, para formar N-(fosfonometil)glicina, o una de sus sales, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una de sus sales, con un agente oxidante en presencia de un catalizador de la oxidación, en el que dicho catalizador de la oxidación comprende un soporte de carbono sobre el que se ha formado una composición de metal de transición que comprende un metal de transición, nitrógeno, y carbono, en el que dicha composición de metal de transición comprende (i) un nitruro de un metal de transición y un carburo de un metal de transición y/o (ii) un carburo-nitruro de un metal de transición, y dicho catalizador tiene nanotubos de carbono en la superficie de dicho soporte de carbono, teniendo dichos nanotubos un diámetro de al menos 0,01  $\mu\text{m}$ .
- 2.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que dichos nanotubos tienen un diámetro de al menos 0,1  $\mu\text{m}$ .
- 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, teniendo dicho catalizador nanotubos de carbono en la superficie de dicho soporte de carbono, teniendo dichos nanotubos un diámetro menor de 1  $\mu\text{m}$ .
- 4.- El procedimiento definido en la reivindicación 3, en el que dichos nanotubos tienen un diámetro menor que 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 5.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobre, plata, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, rutenio, cerio, y combinaciones de los mismos.
- 6.- El procedimiento definido en la reivindicación 5, en el que dicho metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cromo, hierro, cobalto, y combinaciones de los mismos.
- 7.- El procedimiento definido en la reivindicación 6, en el que dicho metal de transición comprende cobalto.
- 8.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho catalizador de la oxidación comprende un soporte de carbono particulado.
- 9.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el área superficial de Langmuir total de dicho soporte de carbono antes de la formación de dicha composición de metal de transición es de 1000 a 1600  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 10.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el área superficial de Langmuir total de dicho catalizador de la oxidación es de al menos 900  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 11.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el área superficial de Langmuir total de dicho catalizador de la oxidación es del 60% al 80% del área superficial de Langmuir total de dicho soporte de carbono antes de la formación de dicha composición de metal de transición sobre el mismo.
- 12.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el área superficial de Langmuir de los microporos de dicho catalizador de la oxidación es de 750 a 1100  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 13.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el área superficial de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos de dicho catalizador de la oxidación es de 175 a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 14.- El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el área superficial de Langmuir de los microporos de dicho catalizador de la oxidación es del 55% al 80% del área superficial de Langmuir de los microporos de dicho soporte de carbono antes de la formación de dicha composición de metal de transición sobre el mismo.
- 15.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el área superficial de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos de dicho catalizador de la oxidación es del 70% al 90% del área superficial de Langmuir combinada de los mesoporos y macroporos de dicho soporte de carbono antes de la formación de dicha composición de metal de transición sobre el mismo.
- 16.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicho metal de transición de dicha composición de metal de transición formada sobre dicho soporte de carbono constituye del 0,1% al 20% en peso de dicho catalizador de la oxidación.

- 17.- El procedimiento definido en la reivindicación 16, en el que dicho metal de transición de dicha composición de metal de transición formada sobre dicho soporte de carbono constituye del 0,5% al 10% en peso de dicho catalizador de la oxidación.
- 5 18.- El procedimiento definido en la reivindicación 16, en el que dicho metal de transición de dicha composición de metal de transición formada sobre dicho soporte de carbono constituye del 1% al 2% en peso de dicho catalizador de la oxidación.
- 19.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el procedimiento se realiza en un sistema de reactor continuo.
- 10 20.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 o 19, en el que dicha puesta en contacto de dicho ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una de sus sales, se realiza a una presión de 207 kPa a 900 kPa.
- 21.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 o 19 a 20, en el que dicha puesta en contacto de dicho ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una de sus sales, se realiza a una temperatura de 80 °C a 110 °C.
- 15 22.- El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 o 19 a 21, en el que dicha puesta en contacto de dicho ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una de sus sales, se realiza en una disolución o una suspensión que tiene un pH menor de 3.

FIG. 1

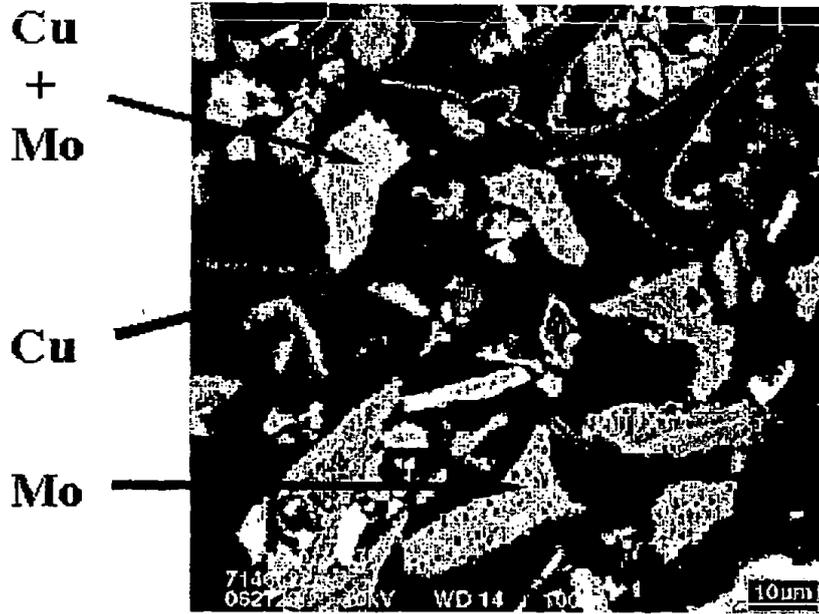


FIG. 2

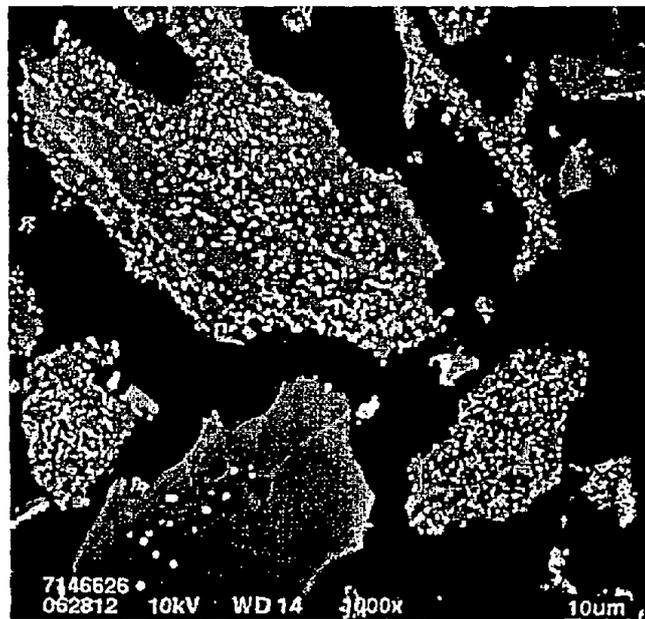


FIG. 3



FIG. 4



FIG. 5

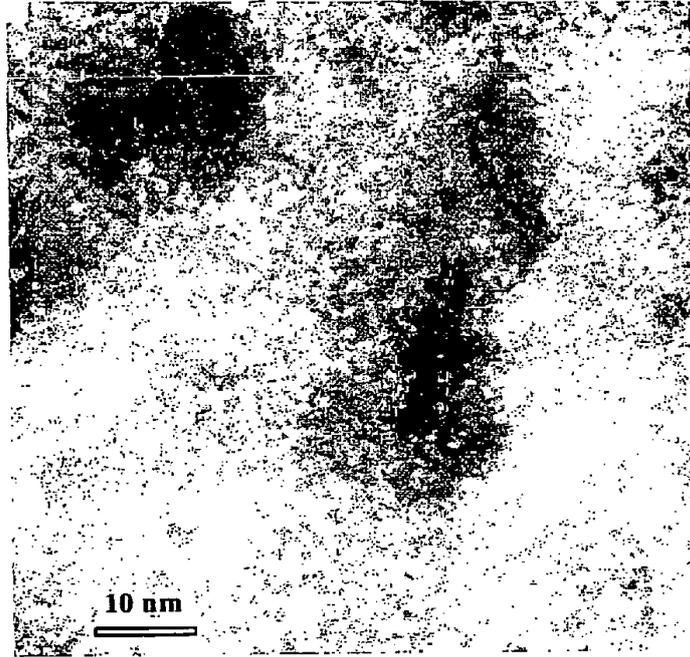


FIG. 6

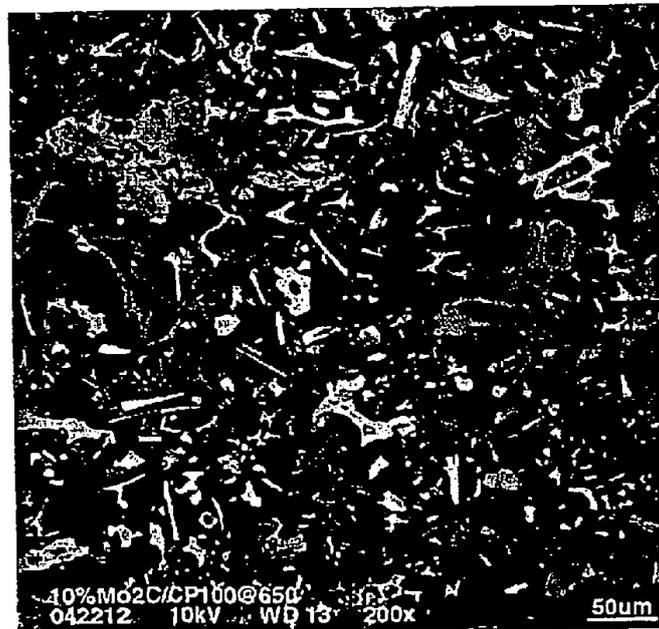


FIG. 7

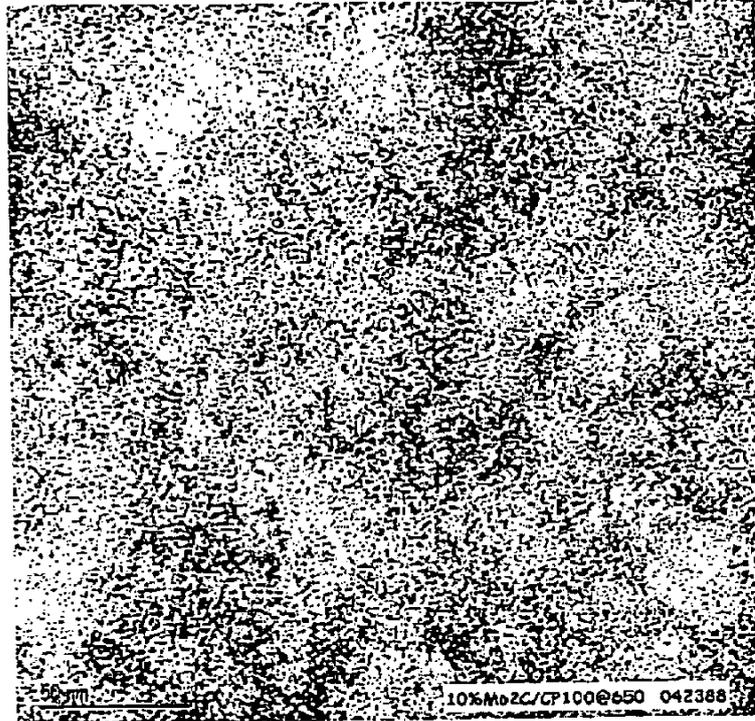


FIG. 9

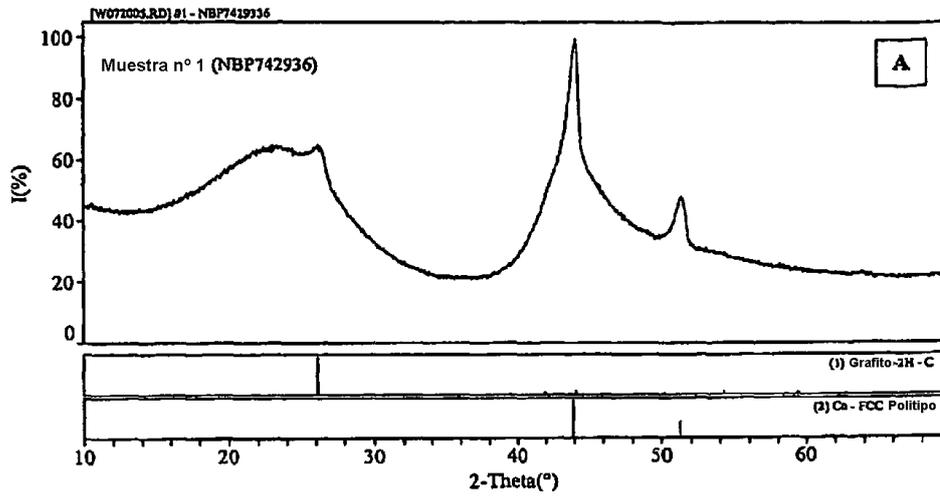


FIG. 10

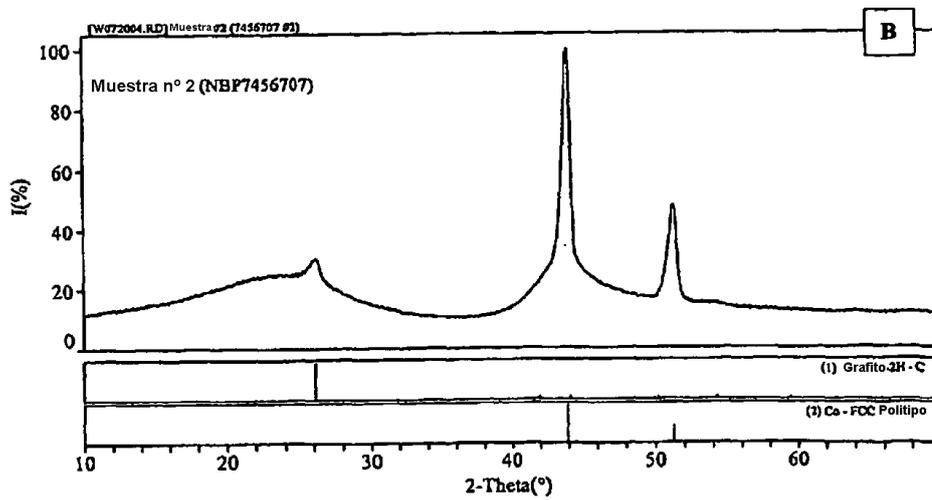


FIG. 11

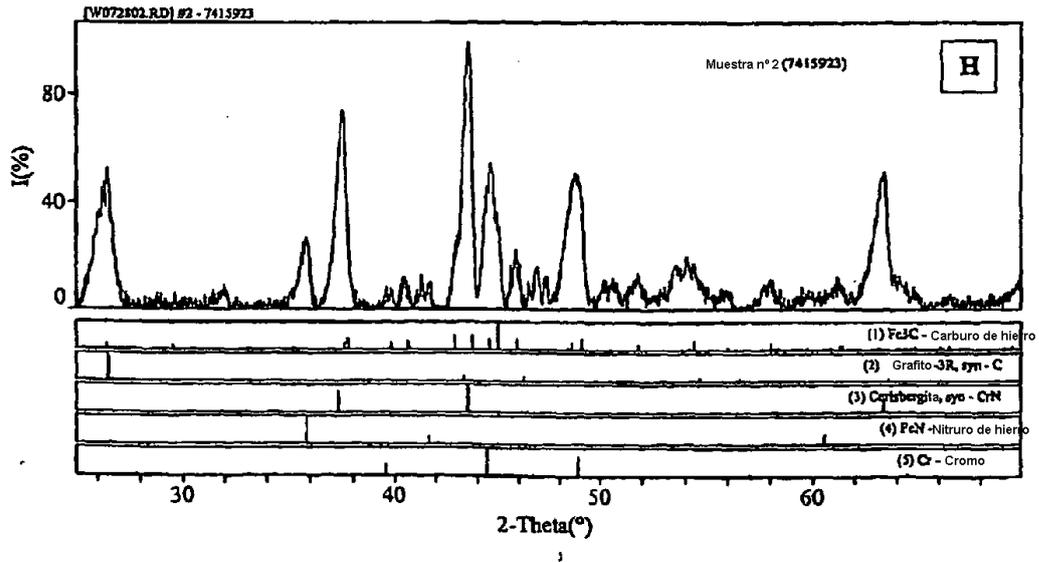


FIG. 12

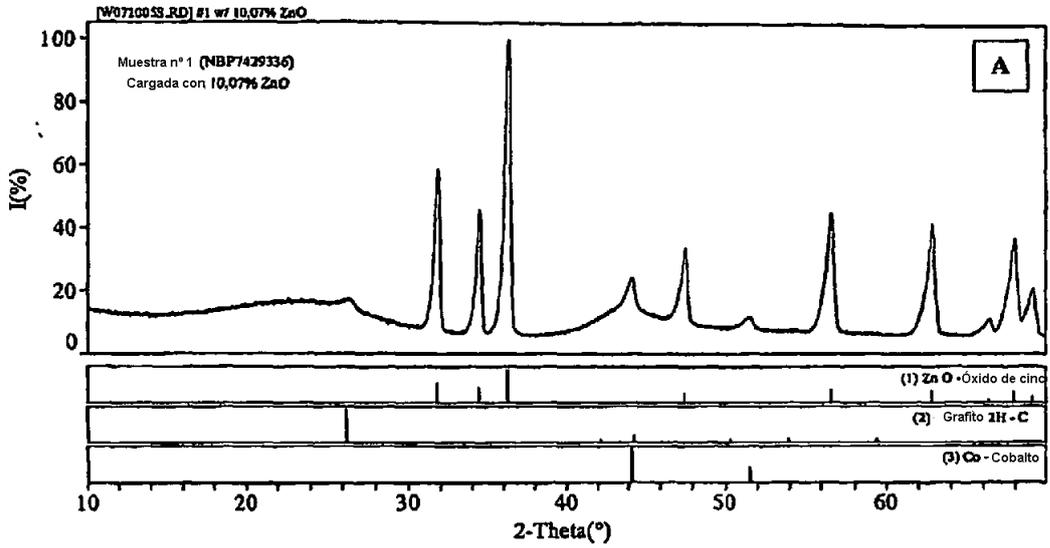


FIG. 13

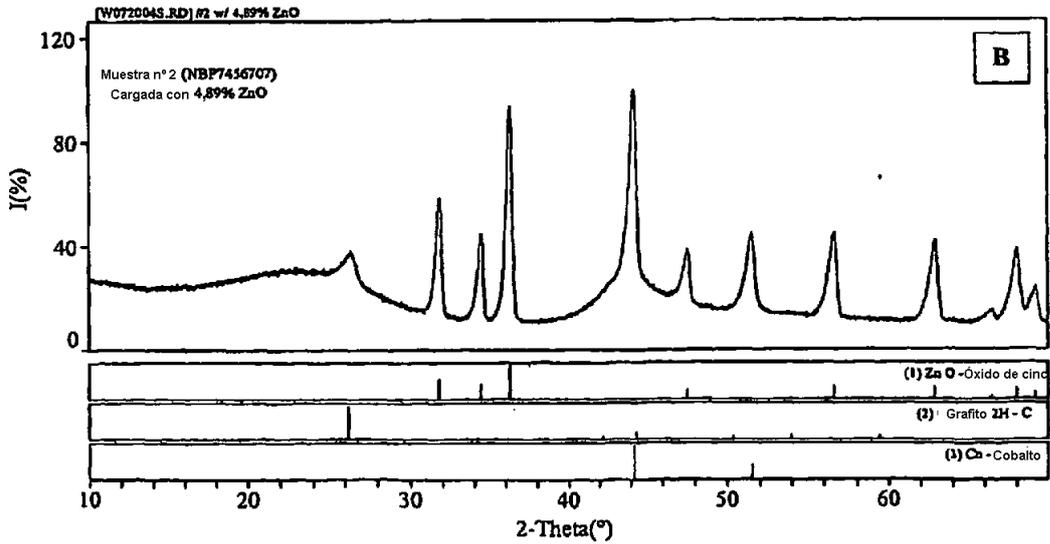


FIG. 14

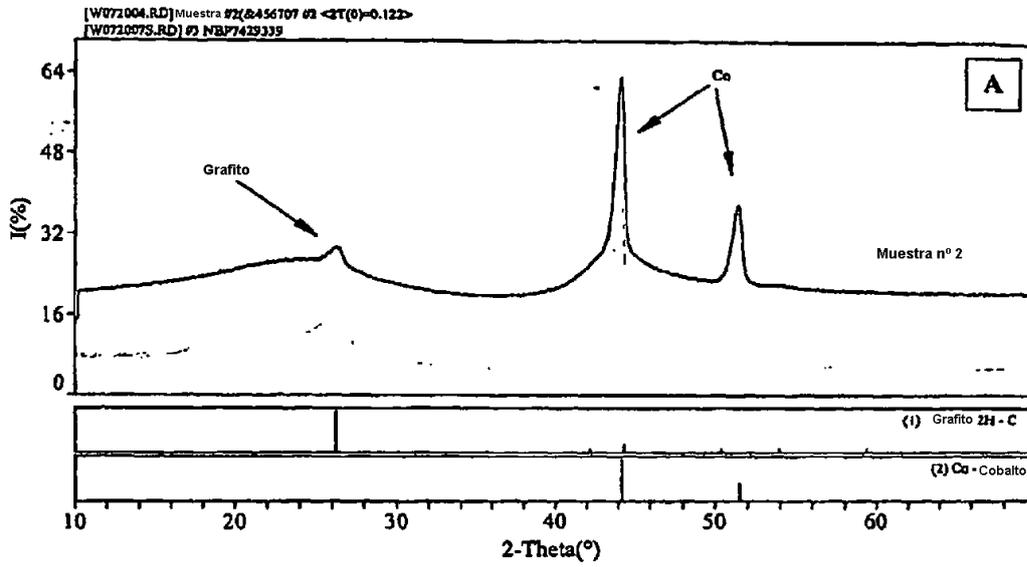


FIG. 15

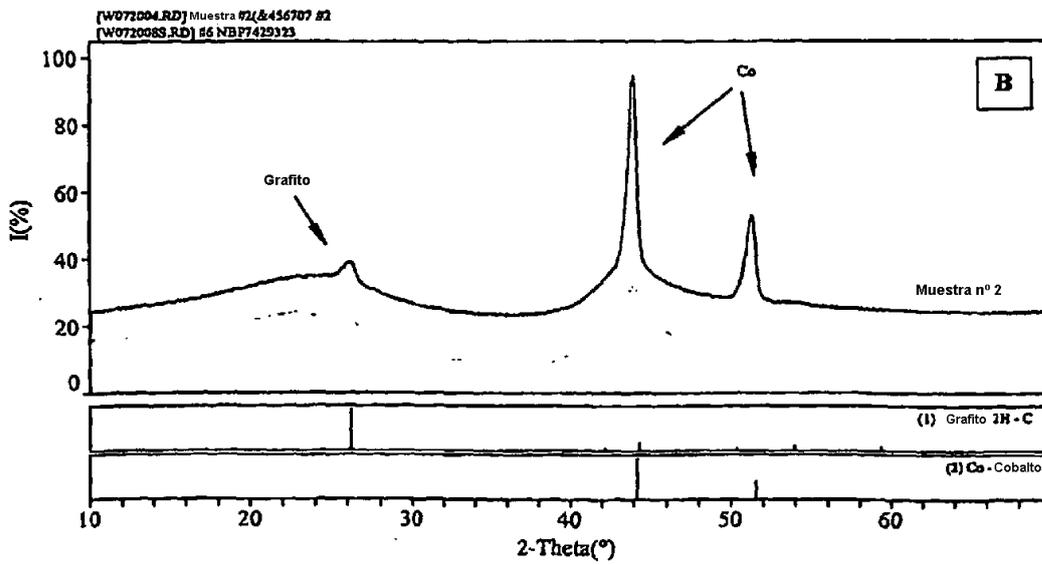


FIG. 16



FIG. 17



FIG. 18

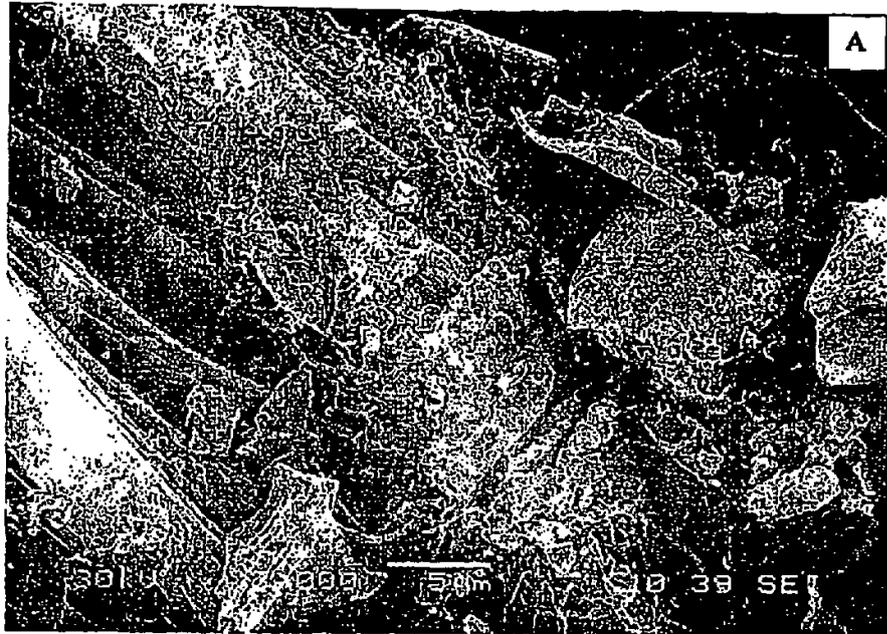


FIG. 19

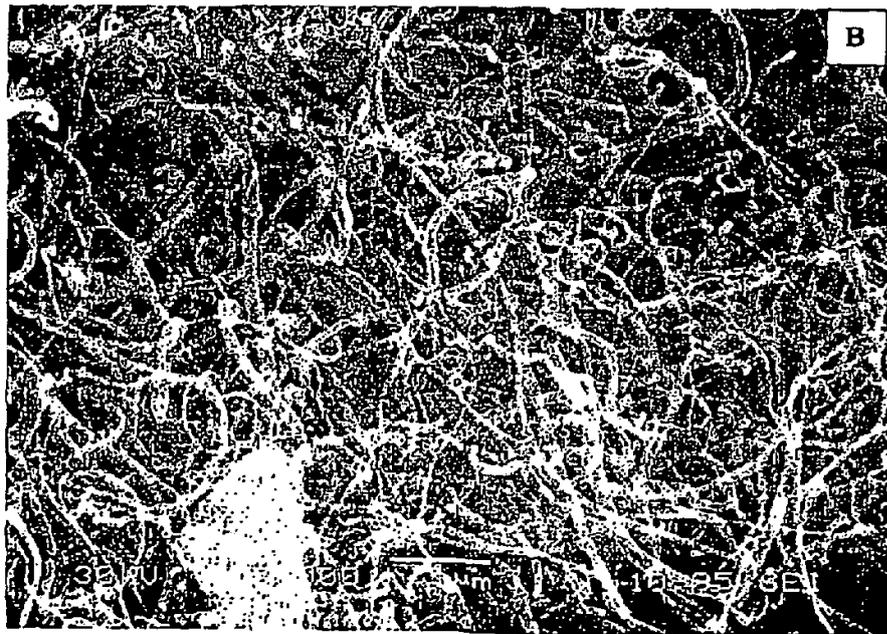


FIG. 20

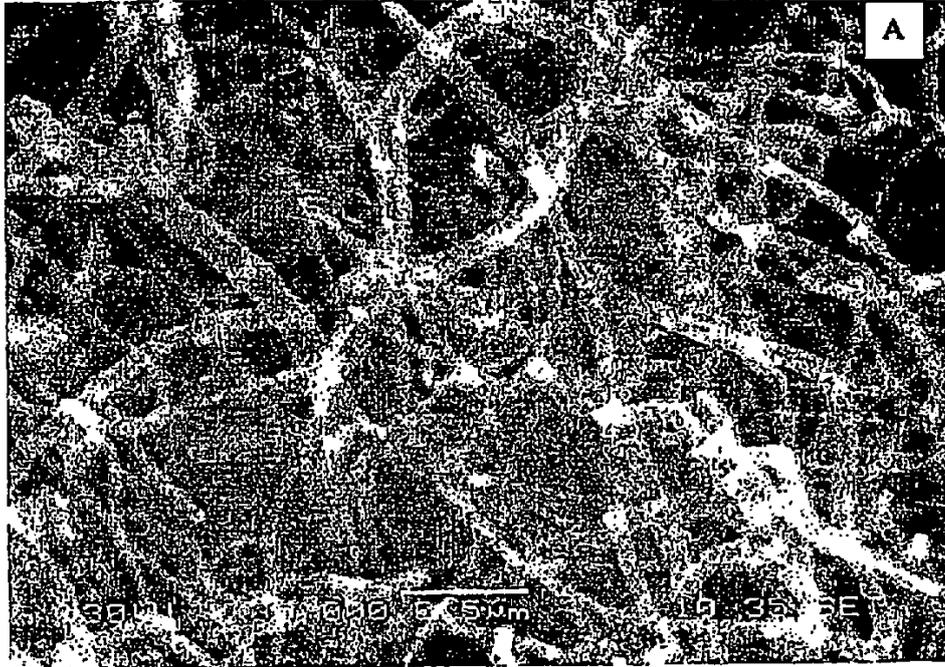


FIG. 21

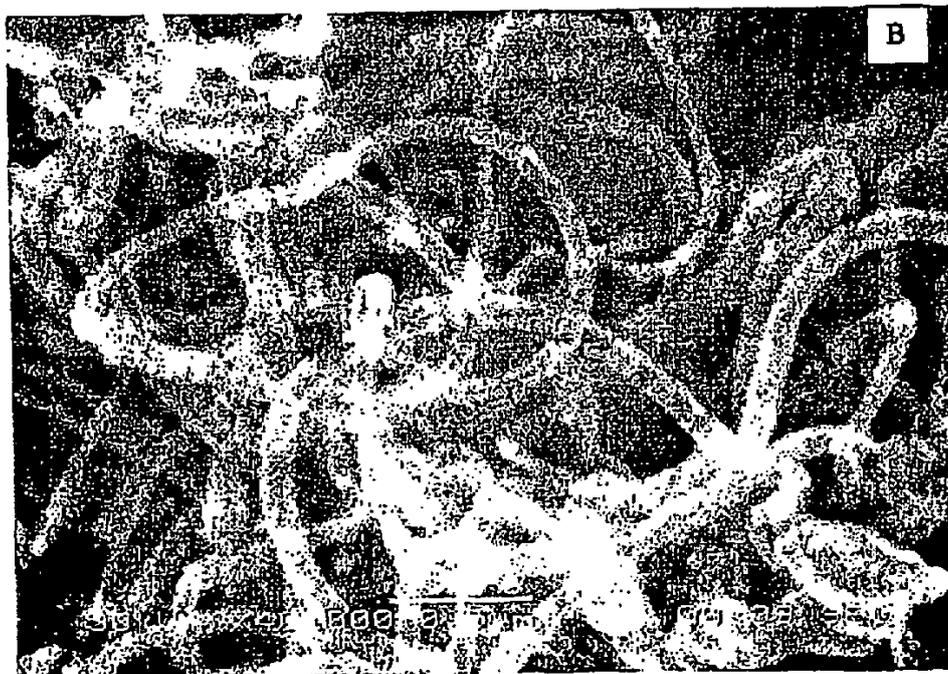


FIG. 22



FIG. 23

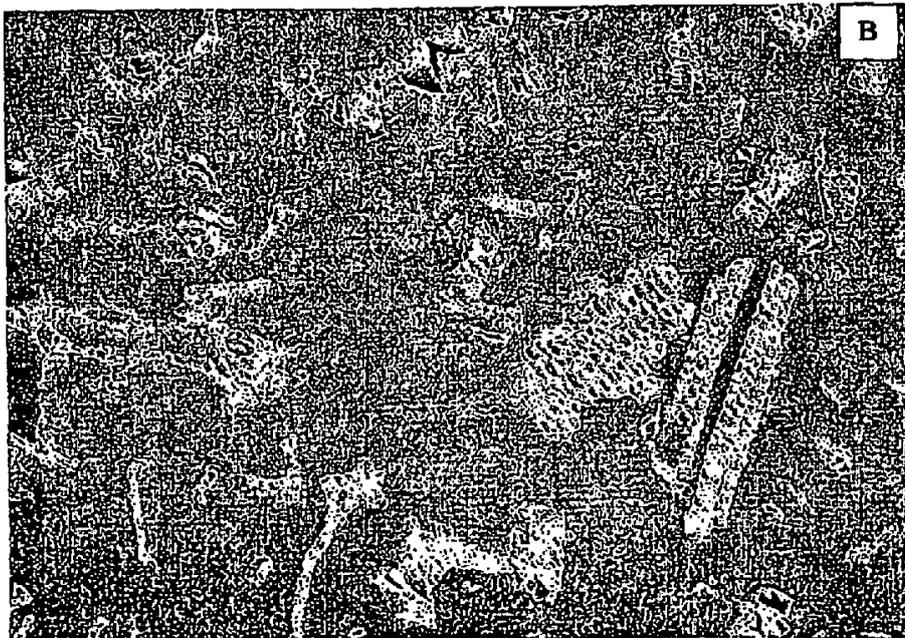


FIG. 24

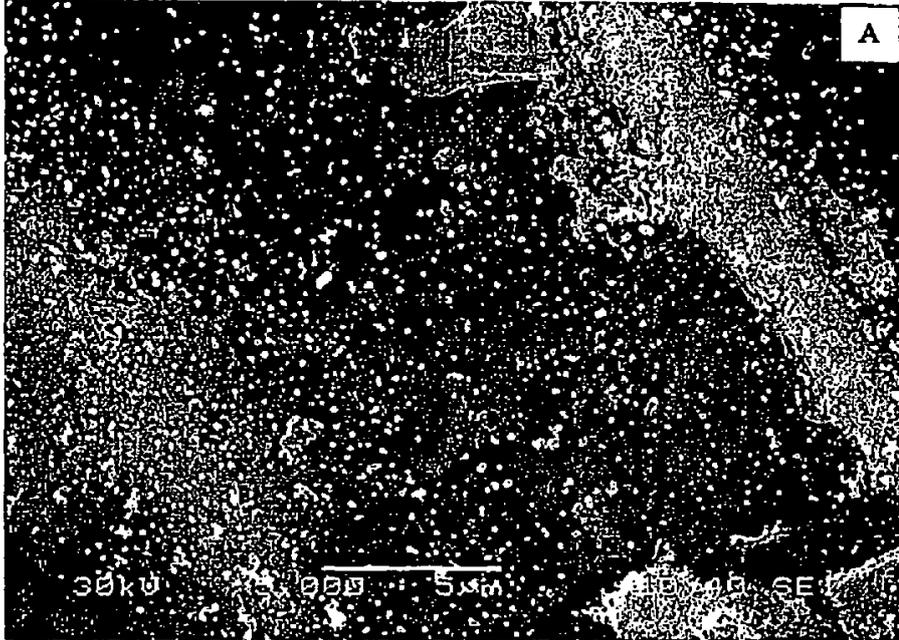


FIG. 25

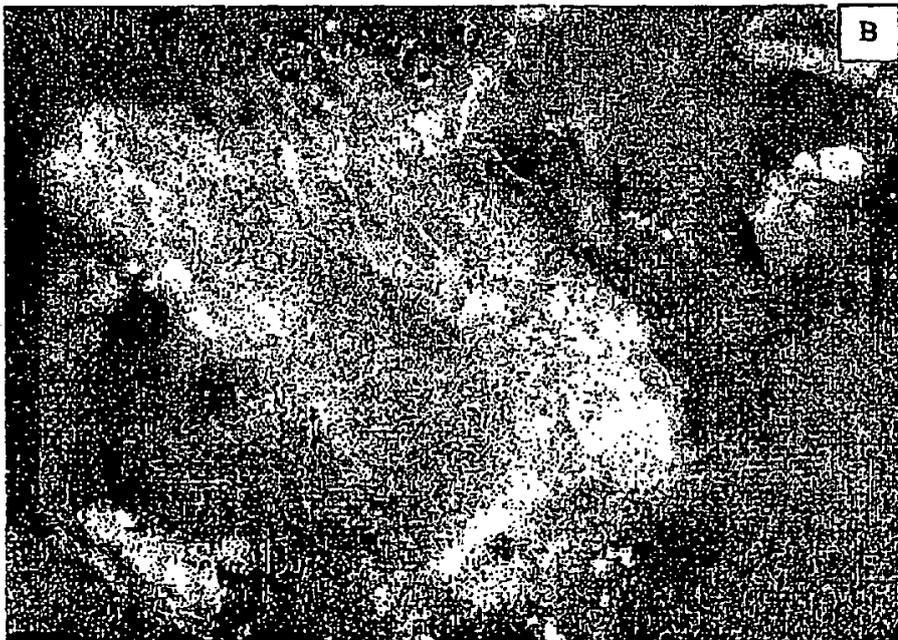


FIG. 26

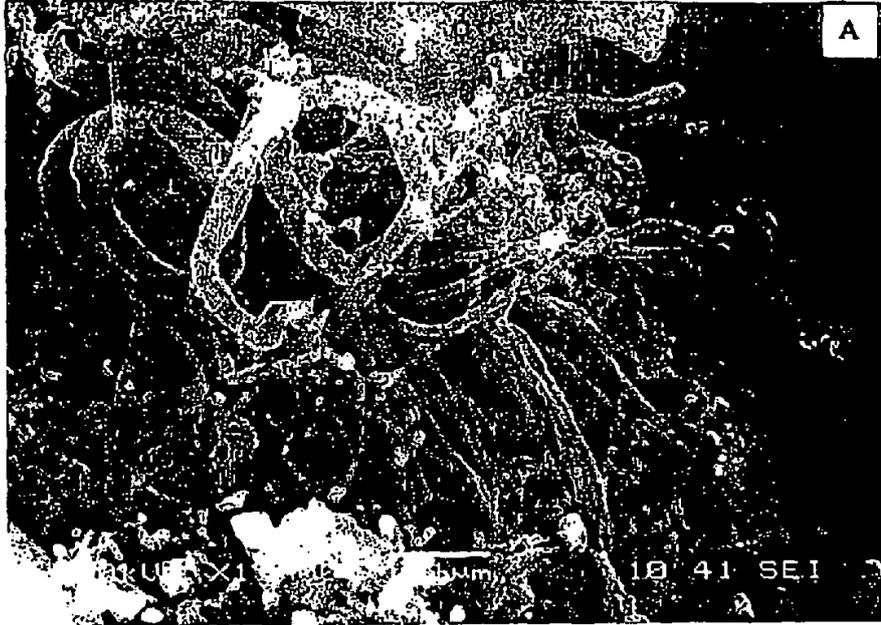


FIG. 27

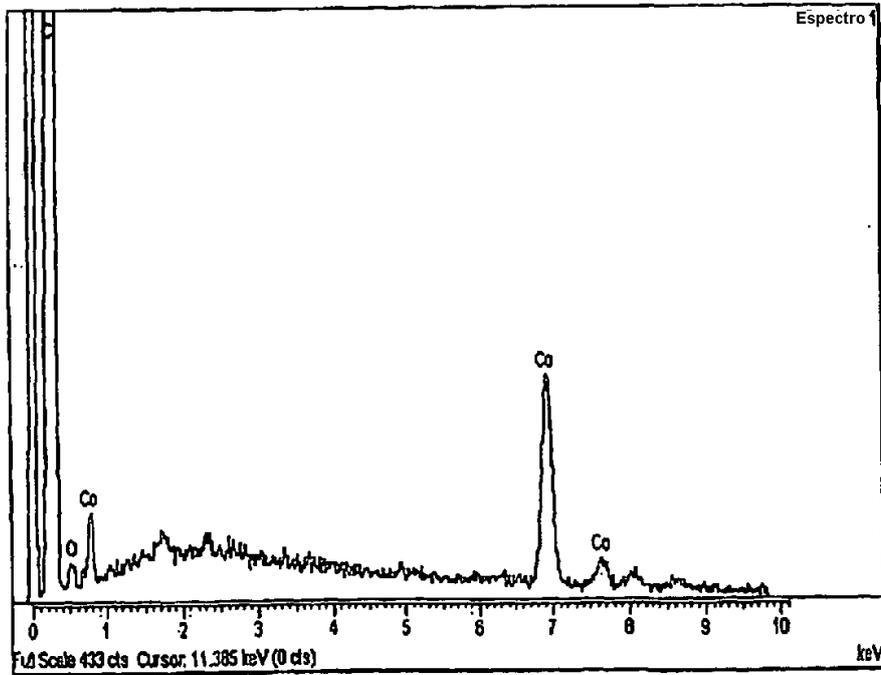


FIG. 28

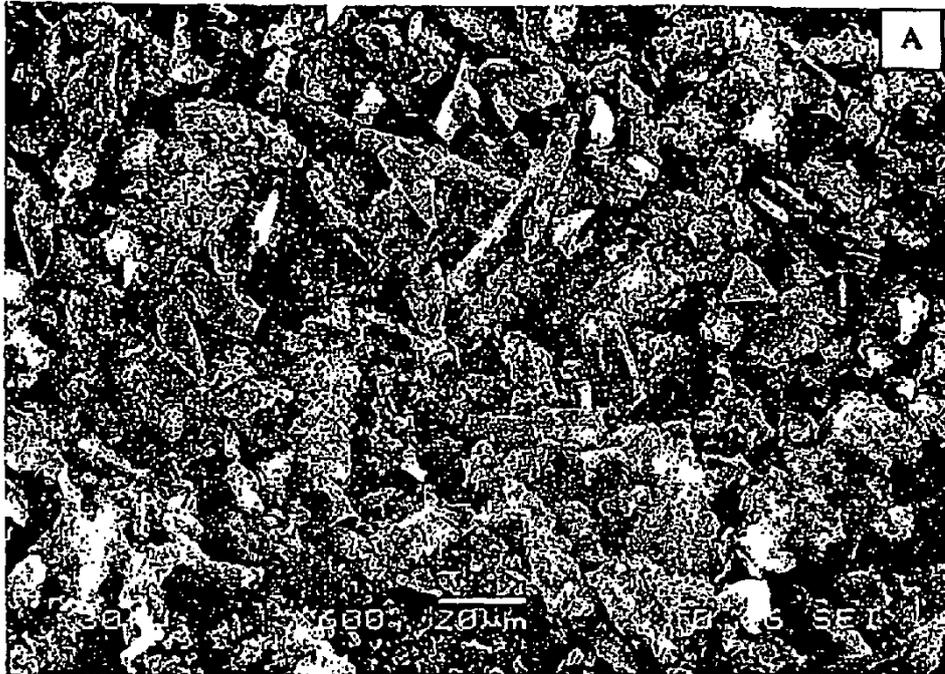


FIG. 29



FIG. 30



FIG. 31

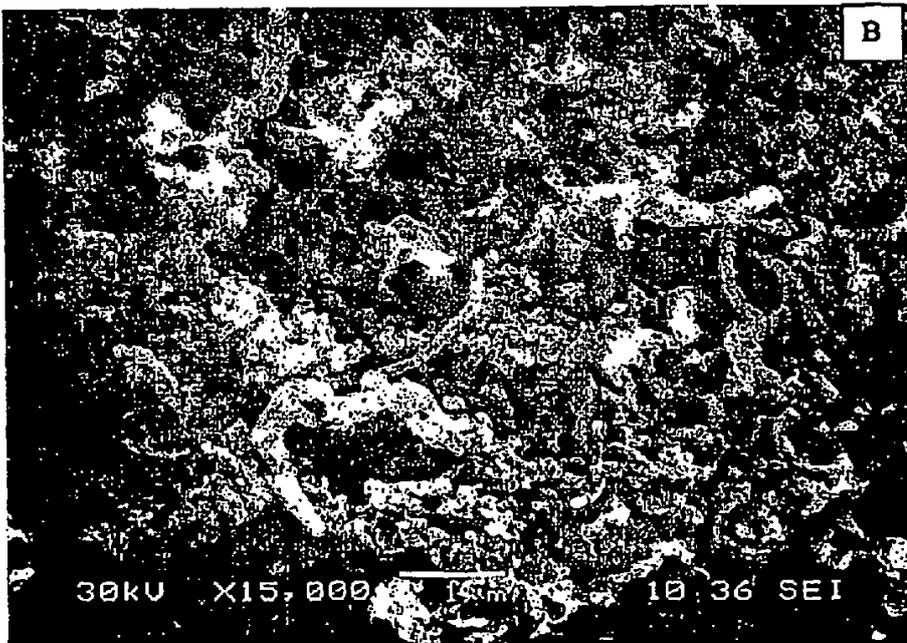


FIG. 32

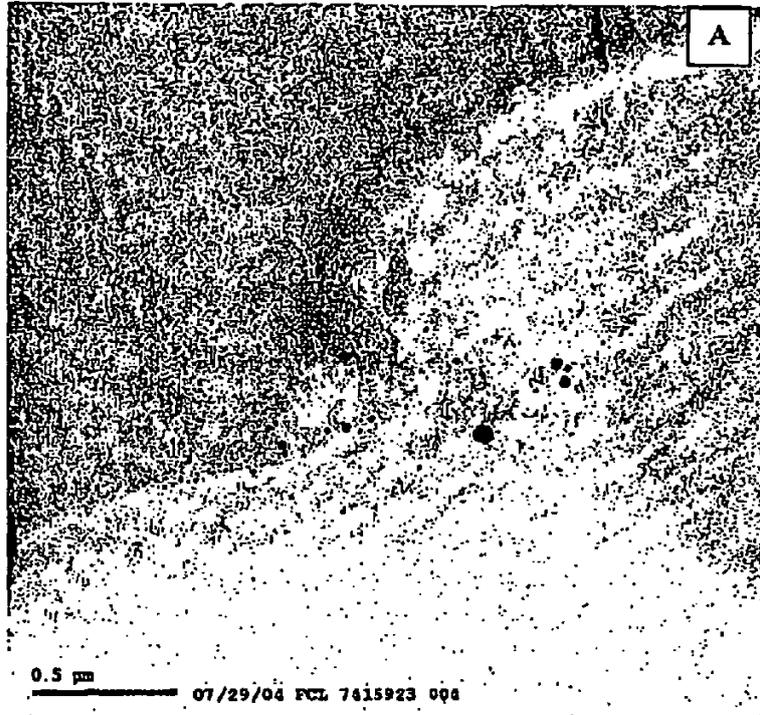


FIG. 33

