

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 839**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/52** (2006.01)

**B01J 23/66** (2006.01)

**C07C 51/235** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2006 PCT/EP2006/007584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2007 WO07017157**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2006 E 06762915 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 1912739**

54 Título: **Catalizador de oro soportado**

30 Prioridad:

**05.08.2005 DE 102005036890**

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

**15.02.2018**

73 Titular/es:

**SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT  
MANNHEIM/OCHSENFURT (100.0%)  
Maximilianstrasse 10  
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**HAJI BEGLI, ALIREZA;  
BAATZ, CHRISTINE;  
DECKER, NADINE;  
PRÜSSE, ULF y  
VORLOP, KLAUS-DIETER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 654 839 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Catalizador de oro soportado

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores de oro soportados a partir de soporte de óxido de metal poroso y precursor de ácido cloroáurico, en el que se lleva a contacto el soporte con solución acuosa del precursor de ácido cloroáurico. La invención se refiere también a un catalizador de oro soportado en óxido metálico y su uso para la oxidación de alcoholes, aldehídos, compuestos de polihidroxi e hidratos de carbono.
- 10 Existe de manera regular la necesidad de catalizadores altamente activos y estables, que pueden usarse sobre todo para la oxidación de compuestos orgánicos tales como alcoholes, aldehídos, compuestos de polihidroxi y mono-, oligo- y polisacáridos.
- 15 Se conoce el uso de catalizadores de paladio y platino soportados para la oxidación de glucosa. Sin embargo, éste está limitado considerablemente debido a la baja selectividad y velocidad de reacción. También se produce una desactivación relativamente rápida de los catalizadores mediante bloqueo de la superficie de catalizador debido a la adsorción y/o debido a efectos de envenenamiento.
- 20 Para la producción a escala técnica de productos de oxidación a partir de hidratos de carbono deben usarse por tanto ahora como antes procesos de fermentación que van acompañados de alto gasto mecánico y de cargas de agua residual.
- 25 Por este motivo deben desarrollarse nuevos tipos de catalizador que permitan una oxidación catalítica eficaz, especialmente de hidratos de carbono, por ejemplo para la preparación de ácidos aldónicos usando dioxígeno como agente de oxidación, y presenten además de alta actividad y selectividad una larga vida útil.
- 30 Igualmente se conocen catalizadores de oro soportados. Se usan principalmente para la oxidación de CO o propeno en la fase gaseosa y para hidrogenaciones selectivas. Los catalizadores de oro soportados en carbono pueden usarse también para la oxidación selectiva de D-glucosa para dar ácido D-glucónico en la fase líquida. Por el documento DE 10319917 A1 se conocen también catalizadores de oro soportados con partículas de oro distribuidas de manera nanodispersa sobre soportes de carbono u óxido de metal. Éstos se usan sobre todo para la oxidación C1-selectiva de glucosa y otros hidratos de carbono. La actividad de estos catalizadores sin embargo no es satisfactoria.
- 35 Se conocen procedimientos para la preparación de catalizadores de oro mediante impregnación del soporte según el "procedimiento por humedad incipiente". Los documentos GB 2 408 956 A, Prati L. *et al.* Journal of Catalysis 176(2), 1998: 552-560, Berndt H. *et al.* Applied Catalysis A 244(1), 2003:169-179, WO 03/068389 A1 y Zanella *et al.* Journal of Physical Chemistry B106, 2002:7634-7642, describen la preparación de catalizadores de oro soportados por medio de impregnación por humedad incipiente de los soportes con una solución de precursor de ácido cloroáurico disuelto en agua.
- 40 En la bibliografía se describen tales procedimientos de impregnación sin embargo comparativamente menos adecuados para la síntesis de catalizadores de oro altamente activos. Esto se debe a que en estos procedimientos se obtienen por regla general sólo grandes partículas de oro (superiores a 10 nm).
- 45 El problema técnico en el que se basa la presente invención consiste por tanto esencialmente en facilitar catalizadores de oro soportados en óxido de metal mejorados y procedimientos para su preparación, que presenten una actividad mejorada, sobre todo en la oxidación de compuestos orgánicos tales como alcoholes, aldehídos y compuestos de polihidroxi.
- 50 Además la invención se basa en el problema de facilitar un procedimiento para la oxidación selectiva y eficaz de hidratos de carbono, en particular para la preparación de ácidos aldónicos, que supere los inconvenientes del estado de la técnica.
- 55 El problema técnico subyacente se soluciona mediante la facilitación de un procedimiento con las características de la reivindicación 1 para la preparación de un catalizador de oro soportado a partir de soporte de óxido de metal poroso y precursor de ácido cloroáurico, en el que en una etapa a) se facilita el soporte de óxido de metal, en una etapa b) se lleva a contacto el soporte con una solución del precursor de ácido cloroáurico. En la etapa b) se obtiene a partir de esto un precursor de catalizador impregnado que se seca en una etapa c) posterior. El procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado especialmente por que en la etapa a) se facilita el soporte en forma seca y preferentemente pulverizada o granulada o como cuerpo moldeado y por que en la etapa b) se selecciona el volumen de la solución del precursor de ácido cloroáurico como máximo tan grande que éste corresponda al volumen de poros del soporte. Éste puede seleccionarse más pequeño, sin embargo no más grande que el volumen de poros.
- 60
- 65

Si el volumen de poros específico del soporte no se conoce, preferentemente se determina de manera empírica el volumen de la solución de precursor alimentado al soporte seco, añadiéndose la solución de precursor gradualmente al soporte seco, hasta que el soporte ya no pueda absorber más volumen de la solución de precursor. Esto se vuelve distinguible sobre todo en el aspecto húmedo incipiente del material de soporte. Resulta para cada tipo de soporte de óxido de metal una capacidad de absorción específica [en  $\text{ml/g}_{\text{soporte de catalizador}}$ ], que depende sobre todo de la proporción de superficie/volumen, del tamaño de poro y del grado de secado del soporte de óxido de metal. Por "seco" se entiende que el soporte de óxido de metal poroso no contiene esencialmente ninguna humedad en el volumen de poros, de modo que en el volumen de poros puede absorberse solución de precursor.

En una variante especialmente preferente se realizan las etapas a) a c) varias veces, es decir al menos dos veces, una tras otra. En una variante alternativa se realizan las etapas b) y c) simultáneamente, es decir de manera paralela una junto a otra.

En una forma de realización preferente tiene lugar en la etapa b) la puesta en contacto del soporte de óxido de metal con el precursor de ácido cloroáurico mediante adición gota a gota del precursor al soporte con agitación. En una variante preferente se pulverizó el precursor sobre el soporte, agitándose preferentemente el soporte.

Preferentemente se seca durante la agitación el soporte con el precursor aplicado (etapa c)). En una variante tiene lugar la puesta en contacto del precursor con el soporte en un recipiente para preparar grageas o bien un disco peletizador, añadiéndose por goteo o pulverizándose preferentemente y eventualmente secándose al mismo tiempo. En otra variante se encuentra el soporte en un lecho fluidizado y el precursor se introduce, preferentemente se pulveriza en el lecho fluidizado; a este respecto se seca el soporte preferentemente con el precursor aplicado (etapa c)).

De acuerdo con la invención se usa como solución del precursor de ácido cloroáurico una solución de ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) en ácido acuoso, en particular ácido clorhídrico, ascendiendo la concentración del ácido a de 0,1 mol/l a 12 mol/l, preferentemente de 1 mol/l a 4 mol/l, de manera especialmente preferente a 2 mol/l. A este respecto asciende el valor de pH de la solución de precursor acabada siempre a 1 o menos. Preferentemente o eventualmente - dependiendo del caso de aplicación - contiene la solución de precursor usada de acuerdo con la invención aún al menos otro ácido. Lógicamente pueden usarse en lugar del ácido clorhídrico otros ácidos inorgánicos u orgánicos.

De manera especialmente preferente, para la preparación de la solución de precursor acuosa se pesa la cantidad necesaria de ácido tetracloroáurico directamente en el ácido acuoso y se disuelve. De acuerdo con la invención se usa para disolver el ácido tetracloroáurico ácido clorhídrico acuoso en una concentración de 0,1 mol/l a 12 mol/l, especialmente de 1 mol/l a 4 mol/l y de manera especialmente preferente de 2 mol/l.

Las mediciones de TEM han mostrado que los catalizadores preparados de acuerdo con la invención presentan sorprendentemente tamaños de partícula muy pequeños y activos inferiores a 10 nm, en particular de 1 nm a 10 nm, preferentemente de 1 nm a 9 nm, especialmente de 1 nm a 5 nm o incluso de 1 nm a 2 nm. Se ha conseguido por parte de los inventores con el procedimiento de acuerdo con la invención por primera vez preparar, según el procedimiento por "humedad incipiente" partículas de oro catalíticamente activas en tamaños claramente inferiores a 10 nm. Estos conocimientos son sorprendentes y se oponen a las descripciones de la bibliografía correspondiente. Los catalizadores de oro obtenidos muestran una actividad hasta ahora no conseguida, por ejemplo en la conversión de glucosa. Especialmente mediante el uso de una solución de precursor muy ácida (por ejemplo 2 mol/l de HCl como disolvente para ácido tetracloroáurico) y en el caso del uso de óxido de aluminio poroso tal como Puralox KR-90 como material de soporte se consigue la preparación del catalizador de oro hasta ahora más activa para la oxidación de glucosa. Un catalizador preparado de acuerdo con la invención presenta una actividad de hasta  $2200 \text{ mmol g}_{\text{metal}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Esto es un aumento aproximadamente del cuádruple en comparación con los catalizadores de oro conocidos en el estado de la técnica.

$\text{HAuCl}_4$  no es estable en solución acuosa sino que se hidroliza. Tiene lugar en varios equilibrios conectados uno tras otro un intercambio sucesivo del cloruro por agua y grupos hidroxilo:  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})]$ ,  $[\text{AuCl}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ ,  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ . Estos equilibrios dependen del tiempo y del pH. Mediante un valor de pH suficientemente bajo puede impedirse la hidrólisis.

Sin estar unido a la teoría, domina en solución acuosa fuertemente ácida (2 mol/l de HCl) del complejo de tetracloro  $[\text{AuCl}_4]^-$ . La presencia de este complejo conduce sorprendentemente a que sobre todo en la reducción del precursor de catalizador se establezcan partículas muy pequeñas. En otras soluciones más débilmente ácidas se produce probablemente de manera paulatina un intercambio sucesivo de los iones cloruro por agua e iones hidróxido.

Preferentemente se usan como soporte óxidos de metal tales como óxido de aluminio, dióxido de titanio u óxido de silicio. De manera especialmente preferente se usa óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), por ejemplo Puralox SCFa-90 o Puralox KR-90.

65

Preferentemente se seca en la etapa c) a temperaturas superiores o iguales a temperatura ambiente, preferentemente de 60 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente de 60 °C a 100 °C.

Preferentemente, en otra etapa d) que se realiza preferentemente tras la etapa c), se reduce el precursor de catalizador. Esto se realiza preferentemente en el flujo de hidrógeno. Preferentemente tiene el flujo de hidrógeno un contenido en hidrógeno del 5 % en volumen al 15 % en volumen, preferentemente del 10 % en volumen. Dependiendo del campo de aplicación puede contener el flujo de hidrógeno eventualmente al menos un gas inerte, tal como nitrógeno o gas noble. De manera especialmente preferente está constituido el flujo de hidrógeno por gas de hidrógeno y al menos un gas inerte. Como alternativa puede realizarse la reducción como reducción de fase líquida de manera en sí conocida con agentes de reducción adecuados tales como borohidruro de sodio, sales de formiato, hidratos de carbono, formaldehído o hidrazina.

Si se realizan en una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención las etapas a) a c), especialmente las etapas b) y c), varias veces una tras otra, está previsto preferentemente que mientras tanto, preferentemente tras cualquier recorrido de las etapas a) a c), especialmente b) y c), se reduzca el precursor de catalizador (etapa d)).

Preferentemente se realiza la reducción en la etapa d) a temperaturas superiores o iguales a 250 °C. de acuerdo con la invención preferentemente se realiza la reducción de 10 minutos a 300 minutos, preferentemente de 80 a 120 minutos.

De acuerdo con la invención está previsto también que al soporte y/o a la solución acuosa del precursor de ácido cloroáurico pueda añadirse al menos un aditivo de impurificación. Éste se selecciona preferentemente de óxidos de los metales alcalinos, de los metales alcalinotérreos y de los metales de tierras raras. Se prefieren especialmente impurificaciones con sodio, potasio, cesio, calcio, cerio y/o samario. Preferentemente se añade el al menos un aditivo de impurificación en una proporción del 0,01 % en peso al 1 % en peso.

Otro objeto de la presente invención es de acuerdo con esto también el uso de un precursor de ácido cloroáurico que contiene una solución o suspensión de ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) en un disolvente, o bien está constituido por ésta, siendo el disolvente ácido acuoso en una concentración de 0,1 mol/l a 12 mol/l, preferentemente de 1 mol/l a 4 mol/l, de manera especialmente preferente de 2 mol/l. De acuerdo con la invención, el ácido es ácido clorhídrico (HCl). El ácido clorhídrico se encuentra eventualmente en unión con al menos otro ácido. De acuerdo con la invención se usa este precursor de ácido cloroáurico para la preparación de un catalizador de oro soportado en óxido de metal por medio de la impregnación por humedad incipiente descrita anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es también un catalizador de oro soportado en óxido de metal, que puede prepararse o bien se prepara según el procedimiento de acuerdo con la invención mencionado anteriormente. el catalizador de acuerdo con la invención está caracterizado especialmente por que el tamaño promedio de las partículas de oro sobre el soporte es esencialmente inferior a 10 nm, preferentemente inferior a o igual a 5 nm, de manera especialmente preferente de 1 nm a 2 nm.

Preferentemente presenta el catalizador de acuerdo con la invención una proporción de oro del 0,01 % en peso al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % en peso al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 % en peso.

Finalmente es otro objeto de la presente invención el uso del catalizador de acuerdo con la invención mencionado anteriormente para la oxidación de productos de partida orgánicos, que se seleccionan en particular de alcoholes, aldehídos y compuestos de polihidroxi. De acuerdo con la invención preferentemente se usa el catalizador en una catálisis heterogénea. Es decir, el catalizador se encuentra como sólido, mientras que los productos de partida que van a oxidarse se encuentran en fase líquida, por ejemplo como solución acuosa. El dióxígeno usado preferentemente para la oxidación se introduce mediante burbujeo entonces como gas a través de la fase líquida y mediante agitación intensiva se distribuye en la fase líquida y se disuelve. El catalizador se usa preferentemente en forma de un polvo o granulado. En otra variante preferente se usan cuerpos moldeados, por ejemplo cilindros, cilindros huecos, esferas o cordones.

En una forma de realización preferente se prepara una solución acuosa del producto de partida que va a oxidarse o mezcla de productos de partida, que contiene el producto de partida en al menos aproximadamente 10 mmol/l, preferentemente al menos aproximadamente 100 mmol/l, 150 mmol/l, 200 mmol/l, 250 mmol/l, 1000 mmol/l o 1500 mmol/l. A continuación se añade a la solución acuosa de producto de partida el catalizador de acuerdo con la invención preferentemente en forma de polvo en una cantidad de aproximadamente 10 mg/l a 10 g/l, usándose preferentemente por litro aproximadamente 1 g de catalizador. Preferentemente asciende la proporción entre la cantidad del producto de partida/de los productos de partida que van a oxidarse y la cantidad del oro contenido sobre el soporte de óxido de metal a al menos aproximadamente 300 - 400.000, preferentemente a al menos 300, 500, 1.000, 2.000, 4.000, 10.000, 20.000, 50 000, 100.000, 200.000 o 400.000.

Preferentemente se realiza la oxidación del producto de partida o de la mezcla de productos de partida con un valor de pH de 7 a 11, preferentemente de 8 a 10. Preferentemente se usa una temperatura de 20 °C a 140 °C, de 40 °C a 90 °C y de manera especialmente preferente de 40 °C a 80 °C. La presión asciende preferentemente a de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 25 bar. Preferentemente se introduce mediante burbujeo oxígeno y/o

5 aire con una velocidad de gasificación de 100 ml/(min x  $L_{\text{volumen de reactor}}$ ) a 10000 ml/(min x  $L_{\text{volumen de reactor}}$ ), preferentemente de 500 ml/(min x  $L_{\text{volumen de reactor}}$ ), a través del solución acuosa de producto de partida del productos de partida, de la mezcla o de la composición.

Se muestra que en el caso de los catalizadores de oro de acuerdo con la invención durante la oxidación de aldosas se produce un 100 % de selectividad para la posición del aldehído. Los catalizadores de oro de acuerdo con la invención son apropiados por tanto además para la oxidación selectiva de hidratos de carbono. Por esto se entiende en particular la oxidación de un grupo aldehído que puede oxidarse en el carbono C1 de un hidrato de carbono para dar un grupo carboxilo, mientras que los grupos alcohol de otros átomos de carbono del hidrato de carbono no se oxidan. Como resultado se obtiene por tanto preferentemente ácido aldónico. En el caso de los hidratos de carbono

10 usados preferentemente de acuerdo con la invención se trata preferentemente de aldosas, que presentan en el carbono C1 un grupo aldehído que puede oxidarse, o de 2-cetosas, en las que en el átomo de carbono C1 puede introducirse un grupo aldehído que puede oxidarse. Mediante la oxidación selectiva del grupo aldehído de una aldosa se obtiene un ácido aldónico. En la oxidación selectiva de una mezcla de aldosas se obtiene por tanto una

15 mezcla de distintos ácidos aldónicos.

La presente invención se refiere por tanto también al uso de los catalizadores de acuerdo con la invención para la preparación de un ácido aldónico o de una mezcla de distintos ácidos aldónicos mediante oxidación selectiva de una o varias aldosas con un grupo aldehído que puede oxidarse.

La presente invención se refiere por tanto también al uso para la preparación de un ácido aldónico o de una mezcla de distintos ácidos aldónicos usando una o varias 2-cetosas, transformándose la(s) 2-cetosa(s) en primer lugar en la(s) forma(s) aldosa tautomérica(s) con un grupo aldehído que puede oxidarse y entonces se oxida(n) de manera selectiva usando el catalizador.

De acuerdo con la invención comprenden los hidratos de carbono que van a oxidarse tanto polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas monoméricos, o sea monosacáridos, sus dímeros a decámeros, es decir oligosacáridos tales como disacáridos, trisacáridos etc., y los polisacáridos macromoleculares. Por "monosacáridos" se entiende en relación con la presente invención compuestos de la fórmula química general  $C_nH_{2n}O_n$  con 3 a 7 funciones oxígeno, siendo monosacáridos naturales esencialmente hexosas y pentosas. La cadena de carbono de un monosacárido

30 puede estar no ramificada o ramificada. Por "oligosacáridos" se entiende compuestos que se obtienen mediante agrupación de 2 a 10 moléculas de monosacárido con salida de agua.

De manera especialmente preferente se usa el catalizador para la oxidación selectiva de hidratos de carbono, seleccionados de monosacáridos tales como glucosa, galactosa, manosa, xilosa y ribosa así como disacárido-

40 aldosas tales como maltosa, lactosa, celobiosa e isomaltosa así como disacárido-2-cetosas tales como palatinosa así como jarabe de almidón y maltodextrinas así como mezclas de estos hidratos de carbono.

En la oxidación de glucosa se obtiene usando el procedimiento de acuerdo con la invención ácido glucónico como producto de oxidación. En la oxidación de galactosa se obtiene usando el procedimiento de acuerdo con la invención

45 ácido galactónico como producto de oxidación.

En otra forma de realización preferente, el hidrato de carbono que va a oxidarse es un oligosacárido, en particular un disacárido. El disacárido que va a oxidarse es preferentemente una disacárido-aldosa tal como maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa. De acuerdo con la invención se obtiene en la oxidación selectiva de maltosa usando el procedimiento de acuerdo con la invención ácido maltobiónico como producto de oxidación. Usando el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene en la oxidación de lactosa ácido lactobiónico como producto

50 de oxidación.

En otra forma de realización preferente de la invención, el oligosacárido que va a oxidarse es un disacárido-cetosa. En el caso del disacárido-cetosa que va a oxidarse se trata preferentemente de palatinosa (isomaltulosa). Antes de la oxidación se transforma palatinosa de acuerdo con la invención en la forma aldosa tautomérica, que se oxida entonces.

En otra forma de realización preferente de la invención, el hidrato de carbono que va a oxidarse es una maltodextrina. Las maltodextrinas son hidratos de carbono solubles en agua obtenidos mediante la degradación enzimática de almidón, en particular equivalentes de dextrosa, con una longitud de cadena de 2 a 30, preferentemente de 5 a 20 unidades de glucosa anhidra y una proporción de maltosa. En la oxidación selectiva de maltodextrina se obtiene usando del procedimiento de acuerdo con la invención un producto de oxidación que presenta de acuerdo con la invención, de manera correspondiente a la composición, además de oligosacárido-

60 ácidos aldónicos una proporción de ácido maltobiónico y ácido glucónico.

En otra forma de realización preferente, el hidrato de carbono que va a oxidarse es un jarabe de almidón. Por un jarabe de almidón se entiende un jarabe de glucosa, que se obtiene a partir de almidón y sobre todo se encuentra como solución acuosa purificada, ascendiendo la masa seca por regla general a al menos el 70 %.

5 En otra forma de realización preferente, el hidrato de carbono que va a oxidarse es un furfural. El furfural que va a oxidarse es preferentemente hidroximetilfurfural (HMF) o glicosiloximetilfurfural (GMF).

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos y figuras, habiéndose de entender los ejemplos de manera no limitativa.

10 La figura 1 muestra los perfiles TPR de los catalizadores.

La figura 2 muestra la dependencia de la actividad de los catalizadores preparados de la solución de precursor usada.

15 La figura 3 muestra la estabilidad a largo plazo del catalizador durante 20 ensayos de "lote repetido, *repeated batch*".

20 La figura 4 muestra la influencia de distintos promotores en la actividad máxima específica de los catalizadores de oro preparados de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1: preparación del catalizador

Material de soporte

25 Como material de soporte se usaron a modo de ejemplo los óxidos de aluminio Puralox KR-90 y Puralox SCFa-90, una forma especial impurificada con NaO, (ambos de la empresa Sasol). Éstos presentan los siguientes parámetros:

Tabla 1

|                                     | Puralox SCFa-90, impurificado con NaO | Puralox KR-90        |
|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| Fase                                | Fase $\gamma/\delta$                  | Fase $\delta/\tau$   |
| Superficie BET:                     | 90-100 m <sup>2</sup> /g              | 90 m <sup>2</sup> /g |
| Distribución de grano: < 25 $\mu$ m | 26,3 %                                | 26,8 %               |
| < 45 $\mu$ m                        | 55,8 %                                | 54,0 %               |
| < 90 $\mu$ m                        | 99,7 %                                | 95,6 %               |
| Volumen de poros:                   | aprox. 0,5 ml/g                       | aprox. 0,8 ml/g      |
| Densidad aparente:                  | 0,6 g/ml                              | 0,3 g/ml             |
| Contenido en Na:                    | 0,25 - 0,3 %                          | 0,03 %               |

30 Preparación del precursor de ácido cloroáurico

La cantidad necesaria de ácido tetracloroáurico en forma cristalina (empresa Chempur (50 % de Au)) se disuelve en el volumen de un disolvente que corresponde como máximo al volumen de poros de la cantidad de soporte usada.

35 Se prepararon distintos catalizadores, en los que el precursor HAuCl<sub>4</sub> se disolvió en ácido clorhídrico, agua y solución de hidróxido de potasio. Además se diluyó una solución acuosa del precursor (25 g/l de Au), almacenada durante un tiempo más largo, con agua y ácido clorhídrico de manera correspondiente. Se prepararon las siguientes mezclas de reacción de precursor de ácido cloroáurico:

- 40
1. precursor pesado y disuelto en 2 mol/l de HCl (de acuerdo con la invención)
  2. solución de precursor diluida con 0,2 mol/l de HCl a partir de la solución madre acuosa de precursor (ejemplo de comparación)
  - 45 3. solución de precursor pesada y disuelta en agua (ejemplo de comparación)
  4. solución de precursor diluida en agua a partir de solución madre acuosa de precursor (ejemplo de comparación)
  - 50 5. solución de precursor pesada y disuelta en KOH acuoso (ejemplo de comparación)

55 Para obtener catalizadores con distinto contenido en oro, se preparó o bien se diluyó cada mezcla de reacción varias veces en concentraciones de ácido cloroáurico en cada caso distintas. Debían prepararse catalizadores de oro con contenidos en metal entre el 0,1 % y el 5 %. Se preparó por mezcla de reacción en cada caso 2 g de catalizador de oro.

Impregnación de los soportes de óxido de metal, procedimiento de humedad incipiente

5 Las soluciones de precursor se añadieron gota a gota en mezclas de reacción en cada caso separadas con al mismo tiempo mezclado intensivo paulatinamente al material de soporte. El final de la adición puede distinguirse mediante humedad incipiente del material de soporte, que indica la saturación del volumen de poros y con ello el límite de la capacidad de absorción del soporte.

Secado, reducción

10 Los precursores de catalizador impregnados se secaron durante la noche en el armario de secado (aprox. 80 °C) y a continuación se redujeron durante 3 h a 250 °C en el flujo de nitrógeno/hidrógeno (aprox. 10 % de H<sub>2</sub>). Después de esto se enfría en el flujo de nitrógeno.

Resultados

15 a) Contenido en oro

20 En todos los catalizadores de oro preparados se determinó en primer lugar el contenido en oro por medio de ICP-AES. Se prepararon catalizadores de oro con contenidos en metal entre el 0,1 % y el 5 %. Los contenidos en oro determinados de manera experimental se comparan con los calculados teóricamente.

Los contenidos en oro teóricos y contenidos en oro reales se correlacionan en todas las mezclas de reacción de manera excelente. Se logra aplicar el oro sin pérdidas sobre el soporte.

25 b) Tamaño de partícula

Los registros TEM de los catalizadores de oro muestran sorprendentemente tamaños de partícula de 1 a como máximo aproximadamente 10 nm.

30 c) Temperatura de reducción

35 De todos los catalizadores se registraron en cada caso perfiles de la reducción a temperatura programada (perfiles TPR). La figura 1 muestra los perfiles TPR de los catalizadores. A partir de los perfiles TPR pueden distinguirse claras diferencias en las temperaturas del máximo. La temperatura de reducción más alta la muestra con 234 °C el catalizador en el que el precursor se pesó en solución fuertemente ácida (en este caso: 2 mol/l de HCl); la más baja la muestra el catalizador en el que la solución de precursor se diluyó con agua. De una temperatura de reducción alta puede deducirse una fuerte adsorción del precursor de oro en el soporte.

Ejemplo 2: oxidación catalítica de glucosa

40 El rendimiento catalítico de los catalizadores preparados según el ejemplo 1 se sometió a ensayo en la oxidación de fase líquida de glucosa para dar ácido glucónico.

45 La reacción se realizó en un reactor de vidrio calentado (volumen 500 ml) a 40 °C. La gasificación se realizó mediante una fritada de vidrio con una velocidad de flujo de oxígeno de 500 ml/min. La concentración inicial de glucosa ascendía a 100 mmol/l. El valor de pH se mantuvo constante a pH 9 con ayuda de un aparato de titulación (Titroline alpha, empresa Schott) y 2 mol/l de solución de hidróxido de sodio. Dado que en el caso de ácido glucónico se trata de un ácido monocarboxílico, puede deducirse con un 100 % de selectividad del volumen de solución de hidróxido consumido directamente la cantidad de ácido producida. Adicionalmente se realizó un control por medio de HPLC.

50 Resultados

a) Selectividad

55 Los catalizadores de oro preparados muestran en esta reacción el 100 % de selectividad para la posición de aldehído de la glucosa.

Como comparación sirvió Puralox SCFa-90 ("no impurificado" en la figura 4) y el Puralox SCFa-90 impurificado con NaO ("impurificado con Sasol" en la figura 4).

60 b) Actividad catalítica

La conversión era completa en todas las reacciones (100 %). Para la comparación de los catalizadores se consultó la actividad máxima, específica.

65

La figura 2 muestra la dependencia de la actividad de los catalizadores preparados de la solución de precursor usada. El catalizador de acuerdo con la invención, en el que el precursor se disolvió en solución fuertemente ácida (en este caso: 2 mol/l de HCl), muestra sorprendentemente con creces la actividad más alta, de 2200 mmol de glucosa/g<sub>metal</sub> min.

5

#### c) Estabilidad a largo plazo

Un catalizador de Au al 0,3 % se usó en 20 ensayos de "lote repetido, *repeated batch*" sin pérdida de la actividad. En el estudio de la estabilidad a largo plazo se mostró que los catalizadores tienen una estabilidad a largo plazo excelente. Una lixiviación de oro no pudo observarse. El aumento de la actividad con número creciente de ensayos puede deberse a una limitación de oxígeno reducida mediante la pérdida del catalizador.

10

#### Ejemplo 3: influencia de los aditivos de promotor

Como aditivos de promotor se usaron distintos metales alcalinos, alcalinotérreos y de tierras raras y se sometió a estudio su influencia sobre la actividad de los catalizadores de oro preparados según el ejemplo 1.

15

#### Resultados

La figura 4 muestra la influencia de distintos promotores sobre la actividad máxima específica de los catalizadores de oro preparados de acuerdo con la invención con un 0,3 % en peso de oro. El contenido en promotor asciende en cada caso al 0,1 % en peso en el catalizador total. Casi cualquiera de los promotores añadidos tenía un efecto de aumento de la actividad. El mayor efecto de aumento de la actividad lo tenían los óxidos de sodio, de potasio, de cesio, de calcio y de cerio, sin embargo también Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

20

#### Ejemplo de comparación: catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> con un 0,5 % de Au

#### Preparación

Como material de soporte se usó un TiO<sub>2</sub> hidratado que contiene anatasa (Kronos, SBET = 288 m<sup>2</sup>/g). A una suspensión acuosa de 50 g de TiO<sub>2</sub> en un litro de agua destilada, que se calentó hasta 70 °C y se ajustó con NaOH 0,2 N hasta un valor de pH de 6,5, se añaden gota a gota con valor de pH constante con agitación intensiva en el intervalo de 3 h 500 mg de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O) en 250 ml de agua. La mezcla de reacción se agitó posteriormente a 70 °C durante una hora. Tras enfriamiento hasta temperatura ambiente se añadió una solución de citrato de magnesio (2,318 g de MgHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> x 5 H<sub>2</sub>O en 50 ml de agua), cuyo valor de pH se ajustó previamente con NaOH 0,2 N hasta 6,5. Tras un tiempo de reposo de 1 hora se separó por centrifugación el sólido, se lavó tres veces con agua y a continuación se secó en un armario de secado a vacío con una presión de <50 hPa durante 17 h a temperatura ambiente y durante 4 h a 50 °C. El precursor obtenido se tritura en mortero ligeramente y se calienta en aire con una velocidad de calentamiento de 1 K/min hasta 250 °C y se activa durante 3 h a esta temperatura.

30

35

40

Rendimiento: 47,3 g

TEM: son dominantes partículas con d inferior a 5 nm, partículas aisladas con d de aproximadamente 20 nm

Análisis ICP-OES: 0,45 %

45

#### Oxidación de glucosa

El catalizador que contiene un 0,5 % de Au con soporte de TiO<sub>2</sub> (0,5 % de Au/TiO<sub>2</sub>) tipo 149 (ACA) se usó para la oxidación de glucosa. La oxidación de glucosa se realizó en las siguientes condiciones de reacción: volumen de reacción (lote): 500 ml, cantidad de catalizador: 1 g/l, concentración inicial de sustrato: 100 mmol/l, valor de pH: 9; temperatura: 40 °C, presión: 1 bar, velocidad de gasificación de O<sub>2</sub>: 500 ml/min, velocidad de agitación: 700 rpm.

50

#### Resultados

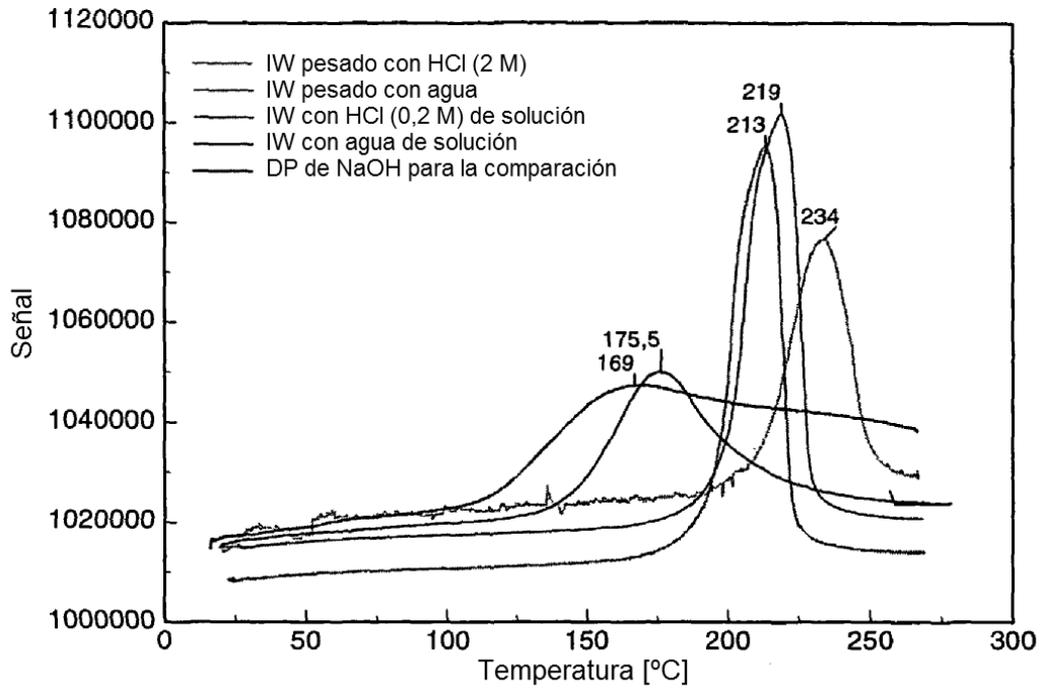
55

|   |   |
|---|---|
| Conversión de glucosa:                      | 100 %   |
| Actividad máxima específica                 | 416 mmol de glucosa g metal <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> |
| Selectividad con respecto a ácido glucónico | > 99,5 %  |

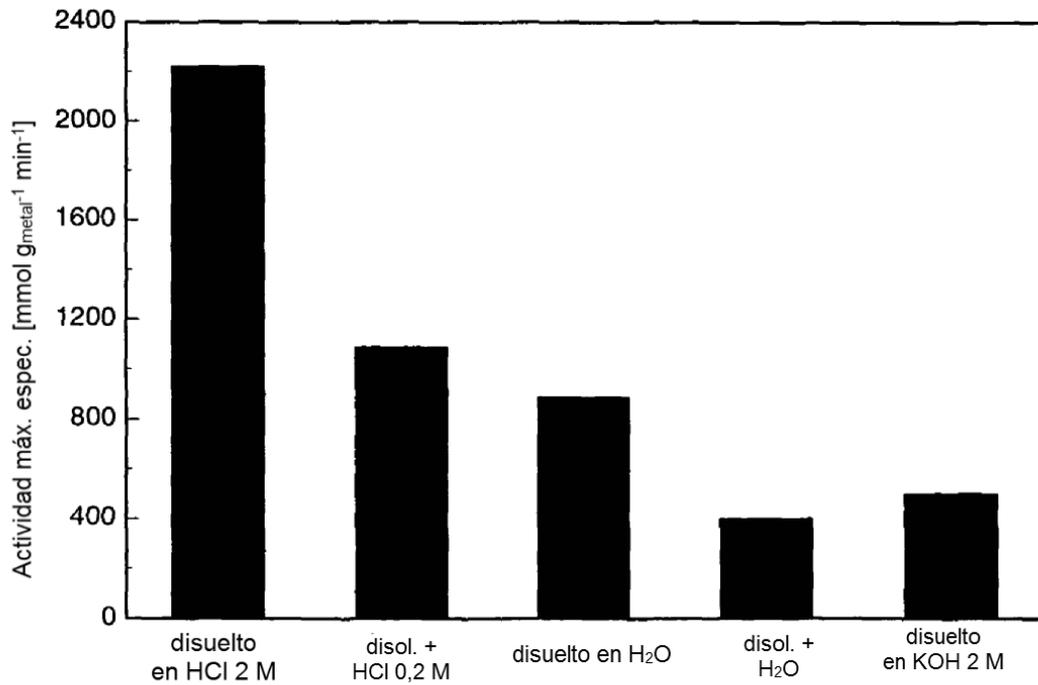
**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de un catalizador de oro soportado para la oxidación de hidratos de carbono a partir de soporte de óxido de metal poroso y precursor de ácido cloroáurico, que contiene las etapas:
- 5 a) facilitar el soporte en forma seca,  
 b) llevar a contacto el soporte con una solución del precursor de ácido cloroáurico, en el que el volumen de la solución es como máximo tan grande como el volumen de poros del soporte, de modo que se obtiene precursor de catalizador impregnado, y  
 10 c) secar el precursor de catalizador impregnado,
- en el que la solución del precursor de ácido cloroáurico es una solución de  $\text{HAuCl}_4$  en ácido clorhídrico acuoso con una concentración de 0,1 mol/l a 12 mol/l de ácido.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa b) para ello se añade la solución del precursor de ácido cloroáurico al soporte seco gradualmente y sólo hasta que el soporte ya no puede absorber más volumen de la solución.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que en otra etapa d) se realiza una reducción de los precursores de catalizador en el flujo de hidrógeno a temperaturas superiores o iguales a 250 °C.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que en la etapa d) se realiza la reducción durante 10 min a 300 min.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en el que en la etapa d) el flujo de hidrógeno contiene un contenido en hidrógeno del 5 % en volumen al 15 % en volumen y eventualmente gas inerte.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que en otra etapa d) se realiza una reducción de los precursores de catalizador como reducción en fase líquida.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa c) se realiza el secado a temperaturas de 60 °C a 200 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte de óxido metálico se selecciona de óxido de aluminio, óxido de silicio y dióxido de titanio.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al soporte y/o a la solución de precursor se añaden adicionalmente aditivos de impurificación, seleccionados de óxidos de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de tierras raras.
- 40 10. Uso de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  en ácido clorhídrico acuoso de una concentración de 0,1 mol/l a 12 mol/l de ácido para la preparación de un catalizador de oro soportado en óxido de metal para la oxidación selectiva de hidratos de carbono mediante impregnación por humedad incipiente de un soporte de óxido de metal poroso con la solución de precursor.
- 45 11. Catalizador de oro soportado en óxido de metal para la oxidación selectiva de hidratos de carbono, que puede prepararse según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Catalizador según la reivindicación 11, caracterizado por que el tamaño promedio de las partículas de oro sobre el soporte asciende a menos de 10 nm.
- 50 13. Catalizador según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que la proporción de oro asciende a del 0,01 % en peso al 10 % en peso.
14. Uso del catalizador según una de las reivindicaciones 11 a 13 para la oxidación de compuestos orgánicos, seleccionados de alcoholes, aldehídos y compuestos de polihidroxi.
- 55 15. Uso según la reivindicación 14, para la oxidación selectiva de hidratos de carbono, seleccionados de glucosa, galactosa, manosa, xilosa y ribosa; maltosa, lactosa, celobiosa e isomaltosa; palatinosa; jarabes de almidón; maltodextrinas así como mezclas de los mismos.
- 60 16. Uso según la reivindicación 14 para la preparación de ácidos aldónicos.

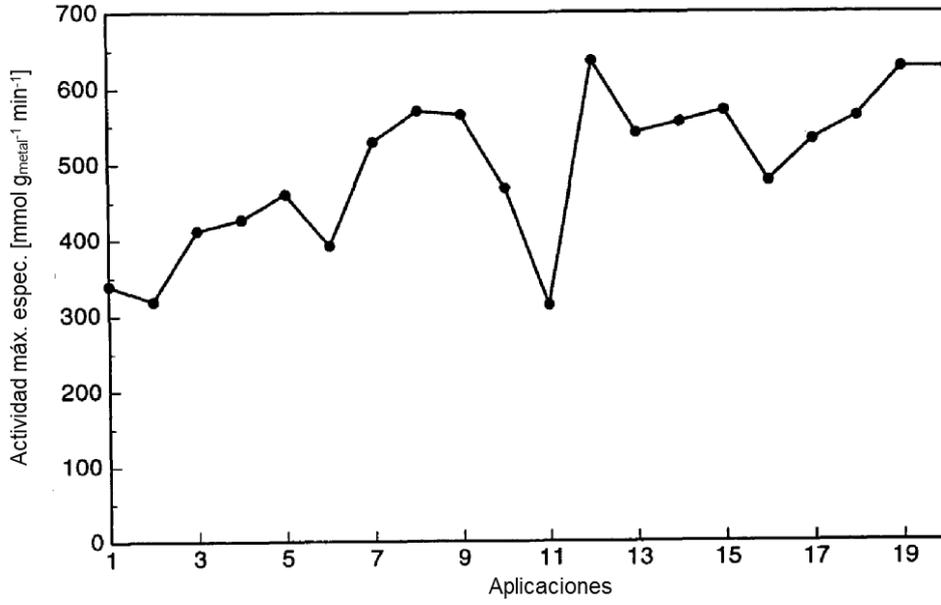
**Fig.1**



**Fig.2**



**Fig.3**



**Fig.4**

