

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 906**

51 Int. Cl.:

C07C 29/149 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2014 PCT/US2014/052345**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15027184**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2014 E 14772484 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3036213**

54 Título: **Producción de 1,6-hexanodiol a partir de ácido adípico**

30 Prioridad:

23.08.2013 US 201361869554 P

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

12.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MURPHY, VINCENT J.;
DIAS, ERIC L. y
SHOEMAKER, JAMES A. W.**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 747 906 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de 1,6-hexanodiol a partir de ácido adípico

5 **I. Campo de la invención**

La presente divulgación se refiere generalmente a procedimientos para la conversión quimio-catalítica de un sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol; más específicamente, se refiere a la conversión quimio-catalítica de un sustrato de ácido adípico, preferiblemente ácido adípico, en 1,6-hexanodiol a través de una reacción con hidrógeno en presencia de catalizadores heterogéneos particulares.

10 **II. Antecedentes**

La mayoría de los productos químicos orgánicos de productos básicos y de especialidad usados en la fabricación de polímeros y otros materiales se derivan del crudo de petróleo. Por ejemplo, el 1,6-hexanodiol, uno de tales productos químicos, se usa como un material de partida para poliésteres, poliuretanos y diacrilatos, entre otros.

El 1,6-hexanodiol se ha obtenido mediante procedimientos en los que el ciclohexano, un hidrocarburo producido a partir del craqueo a vapor del petróleo, se convierte inicialmente en ácido adípico o épsilon-ácido hidroxicaproico de ácido carboxílico, luego se esterifica el ácido carboxílico con un alcohol, y el éster resultante se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. Este procedimiento se reconoce como que es desventajoso debido a la etapa de esterificación y porque la reacción de hidrogenación reacción se realiza a temperatura y presión altas. Véase, por ejemplo, el documento JP-B-53-33567 que emplea un catalizador de hidrogenación de cobre en un procedimiento de este tipo.

Se han dado a conocer varios procedimientos para la producción de 1,6-hexanodiol a partir de esos mismos ácidos carboxílicos, procedimientos que no incluyen una etapa de esterificación. Esos procedimientos dan a conocer el uso de una variedad de catalizadores incluyendo cobalto, renio y níquel Raney. Sin embargo, esos procedimientos emplean condiciones de reacción relativamente rigurosas y/o sufren de rendimiento del catalizador insatisfactorio. Otros procedimientos se han dado a conocer que convierten una sal de un ácido carboxílico directamente en el diol, pero de manera similar a los procedimientos de conversión del ácido, las condiciones de reacción son extremas debido al uso de catalizadores de cobalto.

Mitsubishi ha informado la hidrogenación directa de una mezcla de ácido adípico y ácido hidroxicaproico a 1,6-hexanodiol usando catalizadores que contienen rutenio, estaño y platino. Véase, por ejemplo, el documento US 5.969.194. Sin embargo, las temperaturas y presiones empleadas en los procedimientos a modo de ejemplo son económicamente no deseables, y por tanto, no sugieren un procedimiento comercialmente viable.

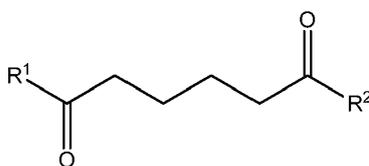
Sigue existiendo la necesidad de procedimientos para la producción de 1,6-hexanodiol que no sufran de las deficiencias de la técnica anterior.

Sumario

Brevemente, por tanto, la presente invención se refiere a preparar 1,6-hexanodiol a partir de un sustrato de ácido adípico que, preferiblemente, puede obtenerse a partir de materiales biorenovables. Generalmente, el procedimiento para preparar 1,6-hexanodiol a partir de un sustrato de ácido adípico comprende convertir de manera quimio-catalítica un sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol haciendo reaccionar el sustrato con hidrógeno en presencia de catalizadores heterogéneos particulares.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar 1,6-hexanodiol, comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un sustrato de ácido adípico e hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Pt, Rh y mezclas de los mismos, y un segundo metal seleccionado del grupo que consiste en Mo, W, Re y mezclas de los mismos para convertir al menos una parte del sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol, en el que el sustrato de ácido adípico es un compuesto de fórmula I:



(I)

en la que cada R¹ y R² es independientemente hidroxilo u OR^a; y

en la que cada R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo y un ion formador de sales. En algunas realizaciones, hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo comprende:

- 5 a) combinar el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y un disolvente; y,
- 10 b) poner en contacto el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y el disolvente combinados con hidrógeno. En otras realizaciones, hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo comprende:
 - 15 a) combinar el sustrato de ácido adípico y un disolvente; y,
 - 20 b) poner en contacto el sustrato de ácido adípico y el disolvente combinados con un catalizador heterogéneo e hidrógeno. En otras realizaciones, hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo y un disolvente comprende:
 - 25 a) combinar el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y un disolvente a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 200°C; y
 - 30 b) poner en contacto con hidrógeno el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y el disolvente combinados. En otras realizaciones, hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo comprende:
 - 35 a) poner en contacto el catalizador heterogéneo con hidrógeno;
 - 40 b) añadir el sustrato de ácido adípico y un disolvente al catalizador heterogéneo puesto en contacto con hidrógeno. En otras realizaciones, hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo y el disolvente comprende:
 - 45 a) poner en contacto el catalizador heterogéneo con un disolvente a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 200°C; y
 - 50 b) poner en contacto el catalizador heterogéneo y el disolvente con el sustrato de ácido adípico e hidrógeno. En otras realizaciones, hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo y disolvente comprende:
 - 55 a) poner en contacto el sustrato de ácido adípico con agua; y,
 - 60 b) poner en contacto el sustrato de ácido adípico y agua con un disolvente, hidrógeno y catalizador.

En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el sustrato de ácido adípico se deriva de una fuente de hidratos de carbono. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el sustrato de ácido adípico se selecciona del grupo que consiste en ácido adípico, un mono-éster de ácido adípico, un di-éster de ácido adípico, o sales de los mismos. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el catalizador heterogéneo comprende un soporte seleccionado del grupo que consiste en Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, zeolitas, carbono y mezclas de los mismos. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el soporte consiste esencialmente en SiO₂ o ZrO₂. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el disolvente se selecciona del grupo de agua, éteres, alcoholes que no reaccionan con el sustrato de ácido adípico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 10% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 8% en peso del peso total del catalizador.

En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es igual a o menos de aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador y el peso total del segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración del segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso del peso total del catalizador y la concentración del primer metal es al menos de aproximadamente el 2% en peso del peso total del catalizador. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:5. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:3. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:2. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2:1. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso del peso total del catalizador y la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:5. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador y la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el primer metal es Pt y el segundo metal se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el segundo metal es Mo y W. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de aproximadamente 200 psig (1480 kPa) a aproximadamente 3000 psig (20786 kPa). En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de aproximadamente 400 psig (2859 kPa) a aproximadamente 1200 psig (8375 kPa). En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de aproximadamente 400 psig (2859 kPa) a aproximadamente 1000 psig (6996 kPa). En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 200 psi (1379 kPa) hasta aproximadamente 2500 psi (17237 kPa). En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 500 psig (3549 kPa) hasta aproximadamente 1500 psig (10443 kPa). En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 650 psig (4583 kPa) hasta aproximadamente 1250 psig (8720 kPa). En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 200°C. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 180°C. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 200 psig (1480 kPa) hasta aproximadamente 2500 psig (17338 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 650 psig (4583 kPa) hasta aproximadamente 1250 psig (8720 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 180°C. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 200 psi (1379 kPa) hasta aproximadamente 2500 psi (17237 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 650 psi (4482 kPa) hasta aproximadamente 1250 psi (8618 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 180°C. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el catalizador heterogéneo comprende un soporte que tiene un área superficial en el intervalo de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 200 m²/g, y la concentración del segundo metal (M2) está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 4% en peso del peso total del catalizador. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el soporte es zirconia. En

algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el catalizador heterogéneo comprende un soporte que tiene un área superficial en el intervalo de desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 600 m²/g, y la concentración del segundo metal (M2) está en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 5% en peso del peso total del catalizador. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el soporte es sílice. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el rendimiento de 1,6-hexanodiol es al menos de aproximadamente el 60%. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el rendimiento de 1,6-hexanodiol es al menos de aproximadamente el 70%. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, el sustrato de ácido adípico es ácido adípico.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador para la hidrogenación de un ácido dicarboxílico, comprendiendo el catalizador Pt y al menos uno de Mo y W sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en SiO₂, ZrO₂ y zeolitas. En algunas realizaciones, el catalizador comprende Pt, Mo y W sobre un soporte, en el que la razón molar de Pt:W+Mo está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2:1. En algunas realizaciones, los metales del catalizador consisten esencialmente en Pt, Mo y W, y el soporte consiste esencialmente en sílice. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total de los metales es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total de los metales es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total de los metales es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 10% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total de los metales es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 8% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total de los metales es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es igual a o menos de aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador y el peso total del segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso del peso total del catalizador. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración del segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso del peso total del catalizador y la concentración del primer metal es al menos de aproximadamente el 2% en peso del peso total del catalizador. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:5. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:3. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:2. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2:1. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1. En algunas realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso del peso total del catalizador y la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:5. En otras realizaciones que pueden combinarse con cualquiera de las realizaciones previas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador y la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1.

Descripción detallada

La siguiente descripción expone métodos, parámetros a modo de ejemplo y similares. Sin embargo, debe reconocerse que tal descripción no pretende ser una limitación del alcance de la presente invención.

Según la presente invención, los solicitantes dan a conocer procedimientos para la conversión quimocatalítica de ácido adípico y/o determinados derivados del mismo en 1,6-hexanodiol. Generalmente, los procedimientos para producir 1,6-hexanodiol comprenden convertir de manera quimocatalítica un sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol haciendo reaccionar el sustrato con hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo adecuado.

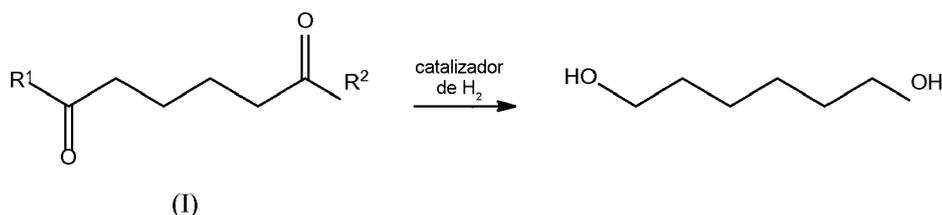
El 1,6-hexanodiol preparado según los procedimientos dados a conocer puede convertirse en otros diversos productos químicos significativos de manera industrial (por ejemplo, poliuretanos, poliésteres, diacrilatos) según los procedimientos conocidos en la técnica.

I. Materia prima

5 La materia prima se selecciona de entre ácido adípico y determinados derivados del mismo, tal como se describe más completamente a continuación en el presente documento, y preferiblemente es ácido adípico. La materia prima puede obtenerse a partir de procedimientos convencionales en los que, por ejemplo, se produce ciclohexano a partir del refinado (por ejemplo, mediante craqueo a vapor) de crudo de petróleo, luego el ciclohexano se oxida a "aceite KA", y el aceite KA se oxida para producir ácido adípico. Alternativamente, y desde una perspectiva de la sostenibilidad y de los costes anticipados más preferiblemente, la materia prima se obtiene a partir de materiales biorenovables que
10 contiene polihidroxis (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa) mediante los procedimientos dados a conocer en las publicaciones de solicitud de patente estadounidense US2010/0317822 y US2010/0317823.

II. Preparación de 1,6-hexanodiol a partir de un sustrato de ácido adípico

15 Los solicitantes han descubierto que un sustrato de ácido adípico de fórmula I puede convertirse en 1,6-hexanodiol según el siguiente esquema general de reacción:



20 en el que cada R^1 y R^2 es independientemente hidroxilo u OR^a ; en el que cada R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo e ion formador de sales. En diversas realizaciones, cada R^1 y R^2 son independientemente hidroxilo u OR^a , en el que cada R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{18} e ion formador de sales. En realizaciones adicionales, cada R^1 y R^2 pueden ser independientemente hidroxilo u OR^a , en el que cada R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_6 e ion formador de sales. Tal como se usa en el presente documento, alquilo se refiere a un resto que puede ser lineal, cíclico o ramificado. Los iones formadores de sales incluyen, sin limitación, por ejemplo iones amonio e iones de metales (por ejemplo, metales alcalinos y alcalinotérreos). En diversas realizaciones preferidas, R^1 y R^2 son hidroxilo, y el catalizador se selecciona de entre aquellos catalizadores descritos a continuación en el presente documento y las condiciones del procedimiento son tal como se describe más completamente a continuación en el presente documento. Tal como se ilustró anteriormente, la materia prima es un sustrato de ácido adípico de fórmula I, que incluye ácido adípico, mono-ésteres de ácido adípico (por ejemplo, mono-ésteres C_1-C_{18} o C_1-C_6), di-ésteres (por ejemplo, di-ésteres C_1-C_{18} o C_1-C_6) de ácido adípico, o sales (por ejemplo, sales de sodio, potasio o amonio), o mezclas de los mismos. Un éster de ácido adípico puede ser o comprender el primer sustrato suministrado a una zona de reacción o puede generarse *in situ*. En diversas realizaciones preferidas, el sustrato es ácido adípico.

35

III. Catalizadores

Metales

40 Los catalizadores adecuados para esta reacción de hidrogenación (también identificados generalmente como catalizadores de reducción) son catalizadores heterogéneos soportados particulares que comprenden un primer metal (M1) seleccionado del grupo que consiste en Pt, Rh y mezclas de los mismos y un segundo metal (M2) seleccionado del grupo que consiste en Mo, W, Re y mezclas de los mismos. En diversas realizaciones, el primer metal (M1) es Pt. En otras realizaciones, el primer metal (M1) es Rh. En diversas realizaciones, el segundo metal (M2) se selecciona del grupo que consiste en Mo, W y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el segundo metal (M2) es Mo. En realizaciones adicionales, el segundo metal (M2) es W. En general, los metales pueden estar presentes en diversas formas (por ejemplo, elemental, óxido de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, aleaciones, etc.). En diversas realizaciones preferidas, los metales están presentes en forma elemental. Además, en diversas realizaciones de la invención, el catalizador también puede comprender uno o más metales seleccionados de entre metales del bloque d, metales de tierras raras (por ejemplo, lantánidos), y/o metales del grupo principal (por ejemplo, Al). Normalmente, la concentración total del primer metal y el segundo metal (M1 + M2) es desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso, o desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, o desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, o desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 8% en peso, o desde aproximadamente el 0,2% en peso hasta aproximadamente el 6% en peso, del peso total del catalizador. En realizaciones más preferidas, la concentración total del primer metal y el segundo metal (M1 + M2) del catalizador es igual a o menos de aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador y el peso total del segundo metal (M2) es al menos el 0,2% en peso del peso total del catalizador. En algunas realizaciones, la concentración del segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso del peso total del catalizador y la concentración

del primer metal es al menos de aproximadamente el 2% en peso del peso total del catalizador. La combinación del/de los primer(os) metal(es) (M1) y el/los segundo(s) metal(es) (M2) mejora de manera inesperada la selectividad y/o actividad del catalizador. Entre los segundos metales, el Mo ha mostrado la actividad más alta mientras que el W ha demostrado la selectividad más alta. Por tanto, en realizaciones preferidas, el/los metal(es) M1 se selecciona(n) del grupo que consiste en Pt, Rh y mezclas de los mismos y el/los metal(es) M2 se selecciona(n) de entre Mo, W y mezclas de los mismos. En diversas realizaciones preferidas, el metal M1 es Pt y el metal M2 es Mo o W. En combinación, estos metales M2 parece que proporcionan catalizadores con selectividad y actividad excepcional, y por tanto, en determinadas realizaciones más preferidas, los metales del catalizador consisten esencialmente en Pt, Mo y W (excluyendo el/los componente(s) de metal del soporte inorgánico, si hubiera).

La razón molar M1:M2 es importante. Generalmente, la razón molar de M1:M2 está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:5. En algunas realizaciones, la razón está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:3, y en otras realizaciones, la razón está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:2. Más normalmente, la razón está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2:1, y todavía más normalmente, en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1. Cuando M1 es Pt o Rh, y M2 es Mo, W o mezclas de los mismos, la razón de Pt o Rh:M2 está preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2:1 y más preferiblemente desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1. En algunas realizaciones, los catalizadores adecuados incluyen catalizadores que comprenden Pt, Mo y W sobre un soporte, en los que la razón molar de Pt:W+Mo está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2:1.

Se contemplan todas las combinaciones de las concentraciones del primer y segundo metal y las razones molares de las combinaciones del primer y segundo metal dadas a conocer en el presente documento. En algunas realizaciones, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso del peso total del catalizador, y la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:5. En diversas realizaciones preferidas, la concentración total del primer metal y el segundo metal es al menos de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 6% en peso del peso total del catalizador, y la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 3:1.

La razón de la concentración del/de los segundo(s) metal(es) (M2) con respecto al área superficial del soporte es un aspecto adicional de la invención. Por ejemplo, para soportes (por ejemplo, soportes de zirconia) que tienen un área superficial en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 m²/g, la concentración de M2 está preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 4% en peso del peso total del catalizador. En otro ejemplo, para soportes (por ejemplo, soportes de sílice) que tienen un área superficial en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 600 m²/g, la concentración de M2 está preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 5,0% en peso del peso total del catalizador.

Generalmente, una cantidad suficiente del/de los componente(s) catalíticamente activo(s) está disponible para ponerse en contacto con el sustrato de ácido adípico. Por consiguiente, en diversas realizaciones, la razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto al metal M1 (es decir, Pt, Rh y mezclas de los mismos) es al menos de aproximadamente 1:1; al menos de aproximadamente 5:1, al menos de aproximadamente 7,5:1, o al menos de aproximadamente 10:1. La razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto al metal M1 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 500:1, desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 500:1, desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 200:1, desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 200:1, desde aproximadamente 7,5:1 hasta aproximadamente 100:1, o desde aproximadamente 8:1 hasta aproximadamente 60:1. Además, en éstas y otras realizaciones, la razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto al metal M2 (es decir, Mo, W, Re y mezclas de los mismos) es al menos de aproximadamente 5:1, al menos de aproximadamente 10:1, al menos de aproximadamente 20:1, o al menos de aproximadamente 30:1. La razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto al metal M2 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 2000:1, desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 2000:1, desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1500:1, desde aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1200:1, desde aproximadamente 30:1 hasta aproximadamente 1200:1, o desde aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1000:1. En diversas realizaciones, la razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto a la masa total de M1 y M2 (es decir, M1 + M2) es normalmente, al menos de aproximadamente 1:1, al menos de aproximadamente 5:1, al menos de aproximadamente 10:1, al menos de aproximadamente 20:1, al menos de aproximadamente 30:1, al menos de aproximadamente 40:1, o al menos de aproximadamente 50:1. La razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto a la masa total de M1 y M2 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1500:1, desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1500:1, desde aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1500:1, desde aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1000:1, desde aproximadamente 30:1 hasta aproximadamente 500:1, desde aproximadamente 40:1 hasta aproximadamente 500:1, desde aproximadamente

40:1 hasta aproximadamente 350:1, o desde aproximadamente 40:1 hasta aproximadamente 300:1.

Soportes

- 5 Los soportes del catalizador útiles en combinación con los metales descritos anteriormente para formar los catalizadores soportados heterogéneos de la presente invención puede ser cualquiera de una variedad de soportes conocidos tales como sílices, carbono, zirconias, titanias, alúminas y zeolitas. En diversas realizaciones, el soporte se selecciona de entre Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 y zeolitas. En diversas realizaciones preferidas, el soporte se selecciona de entre SiO_2 , ZrO_2 y zeolitas. En diversas realizaciones preferidas, el SiO_2 es un material de soporte particularmente eficaz. En otras realizaciones preferidas, el ZrO_2 es un material de soporte particularmente eficaz. En determinadas realizaciones, pueden estar presentes M2 como un componente del soporte: por ejemplo, zirconias modificados con tungstato han demostrado que son eficaces como materiales de soporte. Los materiales de soporte modificados pueden modificarse usando métodos conocidos en la técnica para la introducción de un dopante (por ejemplo, titanias dopadas con metales, zirconias dopadas con metales (por ejemplo, zirconia tungstata), cerias dopadas con metales, niobias modificadas con metales y mezclas de los mismos). Cuando se emplean soportes modificados tales como zirconias tungstata, la concentración de tungsteno se tiene en cuenta en la determinación de la razón molar de M1:M2 y con la cantidad de cualquier adición separada de M2 mediante las maneras descritas en el presente documento.

20 Preparación del catalizador

- Normalmente, los metales se depositan sobre el soporte usando procedimientos conocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, impregnación por humedad incipiente, intercambio iónico, deposición-precipitación y a vacío. En diversas realizaciones, después de la deposición del metal, el catalizador se seca a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C durante un periodo de tiempo que oscila entre al menos aproximadamente 1 hora y aproximadamente 24 horas. En éstas y otras realizaciones, el catalizador se seca en condiciones de presión subatmosférica. En diversas realizaciones, el catalizador se reduce después del secado (por ejemplo, haciendo circular el 5% de H_2 en N_2 a una temperatura de al menos aproximadamente 200°C durante un periodo de tiempo, por ejemplo, de al menos aproximadamente 3 horas). Todavía más, en éstas y otras realizaciones, el catalizador se calcina al aire a una temperatura de al menos aproximadamente 200°C y, en muchas realizaciones, hasta 600°C durante un periodo de tiempo de al menos aproximadamente 3 horas. En diversas realizaciones, las calcinaciones se realizan en hornos usando una tasa de incremento del orden de 4-8°C/min. En diversas realizaciones, el catalizador se reduce y se calcina simultáneamente. Por ejemplo, las muestras secadas puede reducirse y calcinarse haciendo circular el 5% de H_2 en N_2 a una temperatura de al menos aproximadamente 200°C y, en muchas realizaciones, hasta 600°C durante un periodo de tiempo de al menos aproximadamente 3 horas. En diversas realizaciones preferidas, el metal M2 se deposita, se seca y se calcina antes de depositarse el metal M1 y, después de la deposición del metal M1, el catalizador se seca de nuevo y puede someterse a otra etapa de calcinación.

- 40 En realizaciones específicas, puede disolverse un precursor de metal, tal como por ejemplo, un nitrato de metal (por ejemplo, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Rh}(\text{NO}_3)_2$) en un disolvente, tal como, por ejemplo, agua, para formar una disolución de precursor del primer metal a una concentración adecuada para producir el catalizador terminado al % en peso de metal deseado. Se entenderá que un precursor de metal que contiene nitrógeno no es crítico, pero pueden usarse otros precursores de metal, tales como acetatos de metal, haluros de metal, aminas de metal y otros. La disolución de precursor del primer metal puede depositarse luego sobre el soporte y agitarse para impregnar el soporte. En otras realizaciones específicas, un segundo precursor de metal, tal como por ejemplo, a molibdato o tungstenato (por ejemplo, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ o $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{41}$), puede disolverse en un disolvente, tal como, por ejemplo, agua, para formar una disolución de precursor del segundo metal a una concentración adecuada para producir el catalizador terminado al % en peso de metal deseado. La disolución de precursor del segundo metal puede depositarse luego sobre el soporte, o bien de manera secuencial o bien simultáneamente, como la disolución de precursor del primer metal. Alternativamente, en algunas realizaciones preferidas, la disolución de precursor del segundo metal puede depositarse, secarse y calcinarse antes de depositar la disolución de precursor del primer metal, y después de la deposición de la disolución de precursor del primer metal, el catalizador se seca y opcionalmente se calcina.

- 55 En otras realizaciones específicas, el catalizador terminado puede prepararse secando y calcinando en primer lugar un soporte, seguido por la deposición de una o más disoluciones de metal sobre el soporte calcinado, seguido por el secado y la reducción del catalizador soportado. Por ejemplo, el material de soporte puede sintetizarse u obtenerse a partir de fuentes comerciales. El soporte puede secarse en primer lugar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C (por ejemplo, 60°C) durante un periodo de tiempo que oscila entre al menos aproximadamente 1 hora y aproximadamente 24 horas (por ejemplo, durante la noche o aproximadamente 12 horas). Luego, una o más disoluciones de metal pueden impregnarse sobre el soporte calcinado tal como se describe en el presente documento, secarse y reducirse tal como se describe en el presente documento.

65 IV. Condiciones de reacción

La reacción de hidrogenación también puede realizarse en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados para su uso junto con la reacción de hidrogenación pueden incluir, por ejemplo, agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas o mezclas de los mismos. En diversas realizaciones, el disolvente preferido es agua.

- 5 El orden en el que el sustrato de ácido adípico, el disolvente (si hubiera), el hidrógeno y el catalizador se combinan para llevar a cabo la conversión de un sustrato de ácido adípico en un producto de 1,6-hexanodiol puede variar.

10 En algunas realizaciones, el sustrato de ácido adípico, el catalizador y el disolvente pueden combinarse en primer lugar, antes de la adición de hidrógeno. La mezcla de reacción resultante puede calentarse luego, someterse a presión parcial de hidrógeno apropiada y otras condiciones del procedimiento tales como, por ejemplo, velocidad de flujo de los constituyentes de reacción combinados a la(s) zona(s) de reacción.

15 En otras realizaciones, el sustrato de ácido adípico puede ponerse en contacto con un disolvente antes de la introducción de hidrógeno. En algunas variaciones, el sustrato de ácido adípico puede ponerse en contacto con un disolvente en presencia o ausencia del catalizador y/o agua adicional al disolvente, opcionalmente con calentamiento y bajo una atmósfera de aire o nitrógeno.

20 En aún otras realizaciones, el catalizador heterogéneo puede ponerse en contacto en primer lugar con hidrógeno, antes de la adición del sustrato de ácido adípico y un disolvente.

25 En aún otras realizaciones, el catalizador heterogéneo y el disolvente pueden combinarse en primer lugar, antes de la adición del sustrato de ácido adípico y el hidrógeno. El catalizador y el disolvente pueden combinarse a temperatura elevada para reducir el catalizador *in situ*, antes de la adición del sustrato de ácido adípico y el hidrógeno.

30 En otras realizaciones, el sustrato de ácido adípico puede combinarse inicialmente sólo con agua, y luego ponerse en contacto con un disolvente, hidrógeno y el catalizador. En todavía otras realizaciones, el sustrato de ácido adípico puede combinarse inicialmente con agua y después pueden añadirse hidrógeno, un disolvente y el catalizador.

35 Generalmente, la temperatura de las mezclas de reacción, independientemente del orden de adición de los constituyentes de reacción, o la realización de la conversión global en uno o más reactores o zonas de reactor, es al menos de aproximadamente temperatura ambiente. Normalmente, la temperatura de la(s) mezcla(s) de reacción se mantiene(n) en el intervalo de desde aproximadamente temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) hasta aproximadamente 300°C, y más normalmente en el intervalo de desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 200°C. En diversas realizaciones preferidas, la(s) temperatura(s) se mantiene(n) en el intervalo de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 180°C.

40 En algunas realizaciones, la conversión del sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol se lleva a cabo a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 200 psig (1480 kPa) hasta aproximadamente 3000 psig (20786 kPa). En otras realizaciones, y una presión en el intervalo de desde aproximadamente 400 psig (2859 kPa) hasta aproximadamente 1200 psig (8375 kPa). En otras realizaciones, y una presión en el intervalo de desde aproximadamente 400 psig (2859 kPa) hasta aproximadamente 1000 psig (6996 kPa). En algunas realizaciones, los intervalos de presión dados a conocer incluyen la presión de gas H₂, y opcionalmente, un gas inerte, tal como N₂. La presión parcial de hidrógeno es normalmente de al menos aproximadamente 200 libras por pulgada cuadrada (psig) (1480 kPa). En diversas realizaciones, la presión parcial de hidrógeno es de hasta aproximadamente 2000 psig (13891 kPa). Más normalmente, la presión parcial de hidrógeno está en el intervalo de desde aproximadamente 500 psig (3549 kPa) hasta aproximadamente 1500 psig (10443 kPa). En muchas realizaciones preferidas, la presión parcial de hidrógeno está en el intervalo de desde aproximadamente 650 psig (4583 kPa) hasta aproximadamente 1250 psig (8720 kPa). En algunas realizaciones, la reacción se lleva a cabo bajo una presión de hidrógeno sin ningún gas inerte adicional. En muchos casos, la diferencia entre la presión de reacción y la presión parcial de hidrógeno es insignificante (en el orden de unas pocas atmósferas o menos).

55 Se contemplan todas las combinaciones de intervalos de temperatura e intervalos de presión (presión total y presión parcial de hidrógeno, y opcionalmente, un gas inerte) dadas a conocer en el presente documento para llevar a cabo la reacción de un sustrato de ácido adípico a 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 200 psig (1480 kPa) hasta aproximadamente 2500 psig (17338 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C. En diversas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 650 psig (4583 kPa) hasta aproximadamente 1250 psig (8720 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 180°C. En algunas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 1379 kPa (200 psi) hasta aproximadamente 17237 kPa (2500 psi) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 300°C. En diversas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 650 psi (4482 kPa) hasta aproximadamente 1250 psi (8618 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 180°C.

En general, las reacciones de hidrogenación pueden realizarse en un diseño de reactor discontinuo, semicontinuo o continuo usando reactores de lecho fijo, reactores de lecho de goteo, reactores de fase en suspensión, reactores de lecho móvil o cualquier otro diseño que permita reacciones catalíticas heterogéneas. Los ejemplos de reactores puede verse en Chemical Process Equipment--Selection and Design, Couper *et al.*, Elsevier 1990. Debe entenderse que el sustrato de ácido adípico, hidrógeno, cualquier disolvente y el catalizador pueden introducirse en un reactor adecuado de manera separada o en diversas combinaciones.

La conversión quimicatalítica de sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol puede proporcionar una mezcla de productos. En varias realizaciones, al menos el 50%, al menos el 60% o al menos el 70% de la mezcla de producto es 1,6-hexanodiol. En varias realizaciones, la producción de 1,6-hexanodiol a partir de ácido adípico es al menos de aproximadamente el 60%.

La mezcla de producto puede separarse en uno o más productos mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica. En algunas realizaciones, la mezcla de producto puede separarse mediante destilación fraccionada bajo presiones subatmosféricas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, puede separarse 1,6-hexanodiol de la mezcla de producto a una temperatura entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 110°C. El 1,6-hexanodiol puede recuperarse de cualquier otro producto restante de la mezcla de reacción mediante uno o más métodos convencionales conocidos en la técnica que incluyen, por ejemplo, extracción del disolvente, cristalización o procedimientos evaporativos.

Cuando se introducen elementos de la presente invención o las realizaciones preferidas de los mismos, se pretende que los artículos "un", "una" sean el singular a menos que el contexto admita lo contrario y se pretende que "los/las" y "dicho(s)" signifiquen que existen uno o más de los elementos. Se pretende que los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" no sean inclusivos y el uso de tales términos signifique que pueden existir elementos adicionales distintos a los elementos enumerados.

En vista de lo anterior, se verá que se logran varios objetos de la invención y se alcanzan resultados ventajosos.

Como pueden hacerse diversos cambios en las composiciones y los procedimientos anteriores sin apartarse del alcance de la invención, se pretende que el contenido de la descripción anterior debe interpretarse como ilustrativo y no en un sentido limitativo.

Habiendo descrito la invención en detalle, será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención definido en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

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

Las reacciones se realizaron en viales de vidrio de 1 ml alojados en un recipiente presurizado según los procedimientos descritos en los ejemplos a continuación.

Ejemplo 1: de ácido adípico a 1,6-hexanodiol usando catalizadores de Pt/Mo

Se añadieron disoluciones acuosas concentradas de manera adecuada de $Pt(NO_3)_2 + (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ a aproximadamente 10 mg de sólidos y se agitó para impregnar los soportes. Se secaron las muestras en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Se redujeron las muestras a 350°C bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H_2 y el 95% de N_2) durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min. Los catalizadores finales se componían de aprox. el 3,9% en peso de Pt y el 0,4% en peso de Mo.

Se sometieron a prueba estos catalizadores para la reducción de ácido adípico usando el siguiente protocolo de prueba de catalizador. Se pesó el catalizador (aprox. 10 mg) en un inserto de vial de vidrio seguido por la adición de una disolución acuosa de ácido adípico (200 μ l de 0,1 M). Se cargó el inserto de vial de vidrio en un reactor y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera en el reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 830 psig (5824 kPa) a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 80°C y se mantuvo a 80°C durante 5 horas mientras se agitaban los viales. Después de 5 horas, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. Luego se liberó lentamente la presión en el reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución resultante con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se informan en la tabla 1.

Tabla 1.

| Entrada | Cant. de catalizador (mg) | Soporte | Proveedor | Conversión de ácido adípico (%) | Rendimiento de 1,6-hexanodiol (%) |
|---------|---------------------------|---------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|
|---------|---------------------------|---------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|

ES 2 747 906 T3

| | | | | | |
|---|----|---------------------|---------|-----|----|
| 1 | 9 | Zeolita CP 811C-300 | Zeolyst | 100 | 64 |
| 2 | 11 | Zeolita HSZ-390 HUA | Tosoh | 100 | 66 |

Ejemplo 2: de ácido adípico a 1,6-hexanodiol usando catalizadores de Pt/Mo y Rh/Mo

- Se añadieron disoluciones acuosas concentradas de manera adecuada de $Pt(NO_3)_2$ con/sin $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ o $Rh(NO_3)_3$ con/sin $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ a aproximadamente 10 mg de sólidos y se agitó para impregnar los soportes. Se secaron las muestras en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Se redujeron las muestras a 350°C bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H_2 y el 95% de N_2) durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min.
- 10 Se sometieron a prueba estos catalizadores para la reducción de ácido adípico usando el siguiente protocolo de prueba de catalizador. Se pesó el catalizador (aprox. 10 mg) en un inserto de vial de vidrio seguido por la adición de una disolución acuosa de ácido adípico (200 μ l de 0,4 M). Se cargó el inserto de vial de vidrio en un reactor y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera en el reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 750 psig (5272 kPa) a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 120°C y se mantuvo a 120°C durante 150 minutos mientras se agitaban los viales. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. Luego se liberó lentamente la presión en el reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución transparente con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se informan en la tabla 2. Las entradas 1, 2, 6-9, 13 y 14 deben considerarse como ejemplos de referencia.

Tabla 2.

| Entrada | Metal 1 | Metal 2 | Soporte | Proveedor | Conversión de ácido adípico (%) | Rendimiento de 1,6-hexanodiol (%) |
|---------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 3,9% en peso de Pt | 1,9% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 93 | 58 |
| 2 | 3,9% en peso de Pt | 1,0% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 66 |
| 3 | 3,9% en peso de Pt | 0,6% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 69 |
| 4 | 3,9% en peso de Pt | 0,4% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 79 |
| 5 | 3,9% en peso de Pt | 0,2% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 63 |
| 6 | 3,9% en peso de Pt | 0,1% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 74 | 18 |
| 7 | 3,9% en peso de Pt | - | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 3 | 0 |
| 8 | 2,1% en peso de Rh | 1,9% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 76 | 16 |
| 9 | 2,1% en peso de Rh | 1,0% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 83 | 24 |
| 10 | 2,1% en peso de Rh | 0,6% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 91 | 38 |
| 11 | 2,1% en peso de Rh | 0,4% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 64 |
| 12 | 2,1% en peso de Rh | 0,2% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 58 |
| 13 | 2,1% en peso de Rh | 0,1% en peso de Mo | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 85 | 23 |
| 14 | 2,1% en peso de Rh | - | Sílice Caraict Q-10 | Fuji Silysia | 3 | 0 |

Ejemplo 3: de ácido adípico a 1,6-hexanodiol usando catalizadores de Pt/W y Pt/Mo

Se añadieron disoluciones acuosas concentradas de manera adecuada de $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ a aproximadamente 200 mg de sólidos y se agitó para impregnar los soportes. Se secaron las muestras en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Se calcinaron las muestras a 650°C en una atmósfera de aire durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min. Se añadieron las disoluciones acuosas concentradas de manera adecuada de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ a aproximadamente 200 mg de sólidos y se agitó para impregnar los soportes. Se secaron las muestras en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco seguido por reducción a 350°C bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H_2 y el 95% de N_2) durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min. Los catalizadores finales se componían de aprox. el 3,9% en peso de Pt y el 0,7% en peso de W o el 3,9% en peso de Pt y el 0,4% en peso de Mo, cada uno sobre un soporte de sílice.

Se sometieron a prueba estos catalizadores para la reducción de ácido adípico usando el siguiente protocolo de prueba de catalizador. Se pesó el catalizador en un inserto de vial de vidrio seguido por la adición de una disolución acuosa caliente de ácido adípico (200 μl de 0,8 M). Se cargó el inserto de vial de vidrio en un reactor y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera en el reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 670 psig (4721 kPa) a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 120°C y se mantuvo a 120°C durante 150 minutos mientras se agitaban los viales. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. Luego se liberó lentamente la presión en el reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución transparente con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se informan en la tabla 3.

Tabla 3.

| Entrada | Cant. de catalizador (mg) | Metal | Soporte | Proveedor | Conversión de ácido adípico (%) | Rendimiento de 1,6-hexanodiol (%) |
|---------|---------------------------|-------|----------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 40 | Pt-W | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 88 |
| 2 | 20 | Pt-Mo | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 100 | 79 |

25 Ejemplo 4: de ácido adípico a 1,6-hexanodiol usando Pt sobre un soporte de ZrO_2 tungstatado

Se secó un soporte tungstatado, Zirconia Z-2087 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo) (aproximadamente el 7,68% en peso de W, siendo el resto esencialmente de ZrO_2 ; el hafnio es comúnmente una impureza en este óxido) en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Luego se calcinó el sustrato a 650°C en una atmósfera de aire durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min.

Se añadió una disolución acuosa concentrada de manera adecuada de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ a 10 mg del soporte y se agitó para impregnar el mismo. Se secó la muestra en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Después, se redujo la muestra a 350°C bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H_2 y el 95% de N_2) durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min. Los catalizadores finales se componían de aprox. el 15,6% en peso de Pt sobre el soporte de ZrO_2 tungstatado.

Se sometieron a prueba estos catalizadores para la reducción de ácido adípico usando el siguiente protocolo de prueba de catalizador. Se pesó el catalizador (aprox. 10 mg) en un inserto de vial de vidrio seguido por la adición de una disolución acuosa de ácido adípico (200 μl de 0,4 M). Se cargó el inserto de vial de vidrio en un reactor y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera en el reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 750 psig (5272 kPa) a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 120°C y se mantuvo a 120°C durante 150 minutos mientras se agitaban los viales. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. Luego se liberó lentamente la presión en el reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución transparente con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se informan en la tabla 4. La entrada 1 debe considerarse como un ejemplo de referencia.

Tabla 4.

| Entrada | Cant. de catalizador (mg) | Metal | Soporte | Proveedor | Conversión de ácido adípico (%) | Rendimiento de 1,6-hexanodiol (%) |
|---------|---------------------------|-------|--------------------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 10 | Pt | Zirconia Z-2087(W) | DKKK | 100 | 63 |

50 Ejemplo 5: de ácido adípico a 1,6-hexanodiol usando catalizadores de Pt/W

- Se añadieron disoluciones acuosas concentradas de manera adecuada de $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ a aproximadamente 10 mg de sólidos y se agitó para impregnar los soportes. Se secaron las muestras en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Se calcinaron las muestras a 650°C en una atmósfera de aire durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min.
- 5 Se añadieron disoluciones acuosas concentradas de manera adecuada de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ a aproximadamente 10 mg de sólidos y se agitó para impregnar los soportes. Se secaron las muestras en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco seguido por reducción a 350°C bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H_2 y el 95% de N_2) durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min.
- 10 Se sometieron a prueba estos catalizadores para la reducción de ácido adípico usando el siguiente protocolo de prueba de catalizador. Se pesó el catalizador (aprox. 10 mg) en un inserto de vial de vidrio seguido por la adición de una disolución acuosa de ácido adípico (200 μl de 0,4 M). Se cargó el inserto de vial de vidrio en un reactor y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera en el reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 750 psig (5272 kPa) a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 120°C y se mantuvo a 120°C durante 150 minutos mientras se agitaban los viales. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. Luego se liberó lentamente la presión en el reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución transparente con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se informan en la tabla 5. Las entradas 1 y 2 deben considerarse como ejemplos de referencia.
- 15
- 20 **Tabla 5.**

| Entrada | Metal 1 | Metal 2 | Soporte | Proveedor | Conversión de ácido adípico (%) | Rendimiento de 1,6-hexanodiol (%) |
|---------|--------------------|-------------------|----------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 3,9% en peso de Pt | 3,7% en peso de W | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 23 | 7 |
| 2 | 3,9% en peso de Pt | 2,2% en peso de W | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 87 | 36 |
| 3 | 3,9% en peso de Pt | 1,5% en peso de W | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 87 | 41 |
| 4 | 3,9% en peso de Pt | 0,7% en peso de W | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 92 | 62 |
| 5 | 3,9% en peso de Pt | 0,4% en peso de W | Sílice Caraiact Q-10 | Fuji Silysia | 91 | 52 |

Ejemplo 6: de ácido adípico a 1,6-hexanodiol usando catalizadores de Pt/W

- 25 Se calcinaron aproximadamente 30 g de un material de hidróxido de zirconio-dióxido de silicio a 800°C en una atmósfera de aire durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min. Se añadió una disolución acuosa concentrada de manera adecuada de $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ a aproximadamente 20 g de sólido calcinado y se agitó para impregnar el soporte. Se secó la muestra en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco. Se calcinó la muestra a 600°C en una atmósfera de aire durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min.
- 30 Se añadió una disolución acuosa concentrada de manera adecuada de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ al sólido y se agitó para impregnar el soporte. Se secó la muestra en un horno a 60°C durante la noche bajo una purga de aire seco seguido por reducción a 350°C bajo una atmósfera de gas protector (el 5% de H_2 y el 95% de N_2) durante 3 horas con una tasa de incremento de temperatura de 5°C/min. Los catalizadores finales se componían de aprox. el 3,9% en peso de Pt y el 3,7% en peso de W.
- 35 Se sometió a prueba el catalizador para la reducción de ácido adípico usando el siguiente protocolo de prueba de catalizador. Se pesó el catalizador en un inserto de vial de vidrio seguido por la adición de una disolución acuosa caliente de ácido adípico (200 μl de 0,8 M). Se cargó el inserto de vial de vidrio en un reactor y se cerró el reactor. Se reemplazó la atmósfera en el reactor con hidrógeno y se presurizó hasta 670 psig (4721 kPa) a temperatura ambiente. Se calentó el reactor hasta 120°C y se mantuvo a 120°C durante 150 minutos mientras se agitaban los viales. Después de 150 minutos, se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 40°C. Luego se liberó lentamente la presión en el reactor. Se retiró el inserto de vial de vidrio del reactor y se centrifugó. Se diluyó la disolución transparente con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama. Los resultados se informan en la tabla 6. La entrada 1 debe considerarse como un ejemplo de referencia.
- 40
- 45

Tabla 6.

| Entrada | Cant. de catalizador (mg) | Metal | Soporte | Proveedor | Conversión de ácido adípico (%) | Rendimiento de 1,6-hexanodiol (%) |
|---------|---------------------------|-------|---------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|
|---------|---------------------------|-------|---------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|

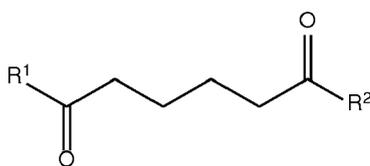
ES 2 747 906 T3

| | | | | | | |
|---|----|------|-------------------|-----------------|-----|----|
| 1 | 40 | Pt-W | Zirconia FZO 2264 | MEL Chemical | 100 | 83 |
|---|----|------|-------------------|-----------------|-----|----|

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar 1,6-hexanodiol, comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar un sustrato de ácido adípico e hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende un primer metal (M1) seleccionado del grupo que consiste en Pt, Rh y mezclas de los mismos, y un segundo metal (M2) seleccionado del grupo que consiste en Mo, W y mezclas de los mismos, para convertir al menos una porción del sustrato de ácido adípico en 1,6-hexanodiol, en el que el sustrato de ácido adípico es un compuesto de fórmula I:



(I)

en la que cada uno de R¹ y R² es independientemente hidroxilo u OR^a;

cada R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo y un ion formador de sales;

la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 40°C hasta 200°C; y

en la que la razón molar del primer metal con respecto al segundo metal (M1:M2) está en el intervalo de desde 10:1 hasta 2:1.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo comprende uno cualquiera de los siguientes:

- a) combinar el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y un disolvente, y poner en contacto el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y el disolvente combinados con hidrógeno; o
- b) combinar el sustrato de ácido adípico y un disolvente, y poner en contacto el sustrato de ácido adípico y el disolvente combinados con un catalizador heterogéneo e hidrógeno; o
- c) poner en contacto el catalizador heterogéneo con hidrógeno, y añadir el sustrato de ácido adípico y un disolvente al catalizador heterogéneo puesto en contacto con hidrógeno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo comprende uno cualquiera de los siguientes:

- a) combinar el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y un disolvente a una temperatura en el intervalo de desde 20°C hasta 200°C, y poner en contacto con hidrógeno el sustrato de ácido adípico, el catalizador heterogéneo y el disolvente combinados; o
- b) poner en contacto el catalizador heterogéneo con un disolvente a una temperatura en el intervalo de desde 20°C hasta 200°C, y poner en contacto el catalizador heterogéneo y el disolvente con el sustrato de ácido adípico e hidrógeno.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que el disolvente se selecciona del grupo de agua, éteres, alcoholes que no reaccionan con el sustrato de ácido adípico, y mezclas de los mismos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que hacer reaccionar el sustrato de ácido adípico con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo y disolvente comprende:

- a) poner en contacto el sustrato de ácido adípico con agua; y,
- b) poner en contacto el sustrato de ácido adípico y agua con un disolvente, hidrógeno y catalizador.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que cada R^a se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₈ e ion formador de sales.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que los iones formadores de sales se seleccionan del grupo que consiste en iones amonio, iones de metales alcalinos e iones de metales

alcalinotérreos.

- 5
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 70°C hasta 180°C.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de desde 650 psi (4482 kPa) hasta 1250 psi (8.618 kPa) y una temperatura en el intervalo de desde 70°C hasta 180°C.
- 10
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el rendimiento de 1,6-hexanodiol es de al menos el 60%.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto al primer metal (M1) está en el intervalo de desde 1:1 hasta 1000:1.
- 15
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto al segundo metal (M2) está en el intervalo de desde 5:1 hasta 2000:1.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la razón en masa de sustrato de ácido adípico con respecto a la masa total del primer y del segundo metal (V1 + M2) está en el intervalo de desde 1:1 hasta 1500:1.
- 20
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el sustrato de ácido adípico e hidrógeno se hacen reaccionar en presencia de un catalizador heterogéneo en un reactor de lecho fijo.
- 25
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el primer metal comprende Pt y el segundo metal comprende Mo.