

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 243**

51 Int. Cl.:

C07C 51/12	(2006.01) B01J 29/16	(2006.01)
C07C 51/10	(2006.01) B01J 37/03	(2006.01)
B01J 27/188	(2006.01)	
C07C 59/06	(2006.01)	
C07C 67/08	(2006.01)	
C07C 69/675	(2006.01)	
C07C 29/149	(2006.01)	
C07C 31/20	(2006.01)	
B01J 29/03	(2006.01)	
B01J 29/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2009 PCT/CN2009/000278**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO09140850**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009 E 09749393 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2294045**

54 Título: **Proceso para la producción de ácido glicólico**

30 Prioridad:

20.05.2008 WO PCT/CN2008/000970

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

19.04.2017

73 Titular/es:

**DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS,
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (50.0%)
No. 457 Zhongshan Road Dalian
Liaoning 116023, CN y
BP P.L.C. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SUN, YING;
WANG, HUA,;
LIU, ZHONGMIN y
ATKINS, MARTIN, PHILIP**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 609 243 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

Proceso para la producción de ácido glicólico

Esta invención se refiere a la producción de ácido glicólico, más específicamente a la producción de ácido glicólico por carbonilación de formaldehído.

5 El etilenglicol es un producto químico de alto volumen y ampliamente utilizado, siendo uno de sus usos principales en la producción de plásticos y fibras de poliéster. Se fabrica ampliamente por la hidratación del óxido de etileno, que se produce por sí mismo por oxidación del etileno.

10 Un método alternativo para producir etilenglicol que evita la necesidad de un derivado de etileno y, en consecuencia, la necesidad de un craqueador de vapor para producir etileno, es usar compuestos C₁ como materia prima. Tales procesos incluyen la reacción de monóxido de carbono con formaldehído, que da lugar a la formación de ácido glicólico, que puede convertirse a continuación en etilenglicol a través de procesos tales como hidrogenación, opcionalmente después de convertirse primero en un éster de ácido glicólico.

Por ejemplo, He et al in *Catalysis Today*, 51 (1999), 127-134, describen el uso de heteropoliácidos como catalizadores homogéneos para la carbonilación de formaldehído o formiato de metilo.

15 La US 2,152,852 y la US 2,153,064 describen procedimientos en los que el formaldehído se pone en contacto con un catalizador ácido y monóxido de carbono, preferiblemente con agua, a temperaturas y presiones elevadas para producir ácido glicólico. Se indica que los ácidos inorgánicos y orgánicos son apropiados. En US 2,153,064 se indica que son apropiadas presiones de 5 a 1500 atmósferas y temperaturas de 50 a 350°C.

20 La WO 01/49644 describe un proceso en el que el formaldehído o un derivado del mismo se hacen reaccionar con monóxido de carbono en presencia de un catalizador ácido y un solvente de sulfona, teniendo el catalizador ácido un valor de pKa por debajo de -1. Se indica que son preferidos los ácidos sulfónicos halogenados, aunque también se indica que las resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas son apropiadas como catalizadores heterogéneos.

Sigue existiendo la necesidad de un proceso alternativo para producir ácido glicólico a partir de reactivos C₁.

25 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para producir ácido glicólico que comprende poner en contacto monóxido de carbono y formaldehído opcionalmente en presencia de un solvente con un catalizador que comprende un ácido sólido, caracterizado porque el ácido sólido es un compuesto ácido de polioxometalato insoluble en formaldehído, ácido glicólico y el solvente opcional, y que tiene una concentración de sitios de ácidos superiores a 60 μmol g⁻¹ en la superficie externa y/o un valor de acidez de Hammett (H₀) inferior a -12.8.

30 Los compuestos de polioxometalato comprenden aniones de polioxometalato, que están formados a partir de una pluralidad de especies de óxidos metálicos condensados. Con los protones como contra-iones, muestran la acidez de Brønsted. Hay una serie de estructuras conocidas de polioxometalato, por ejemplo las formas Wells-Dawson, Anderson y Keggin. Ejemplos de compuestos ácidos de polioxometalato son heteropoliácidos, que incluyen ácido silicotúngstico, H₄SiW₁₂O₄₀, y ácido fosfotúngstico H₃PW₁₂O₄₀, ambos de los cuales adoptan la estructura de Keggin. Otro ejemplo es el ácido yodomolibdico, H₅Mo₆I₂O₂₄, que adopta la estructura de Anderson. Otro ejemplo es un polimorfo diferente de ácido fosfotúngstico que adopta la estructura de Wells-Dawson, H₆P₂W₁₈O₆₂. Las estructuras de polioxometalato y ejemplos de compuestos con tales estructuras se describen, por ejemplo, en *Catalysis for Fine Chemical Synthesis*, volumen 2: *Catalysis by Polyoxometalates*, editado por I. Kozhevnikov, Springer-Verlag, Berlin, 2003.

35 Tales ácidos son generalmente muy solubles en agua y solventes orgánicos polares, tales como alcoholes, glicoles, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos. Pueden ser soportados sobre sólidos insolubles para producir catalizadores heterogéneos, que pueden permitir una alta dispersión de heteropoliácido. Los soportes típicos incluyen sílica, alúmina, aluminosilica, zirconia, ceria, titania y carbono. Sin embargo, en las composiciones de reacción en fase líquida existe una tendencia a que los compuestos de polioxometalato se disuelvan en la mezcla de reacción que, en el caso de la presente invención, comprende formaldehído y ácido glicólico, a menudo en presencia de un solvente.

40 Los ácidos de polioxometalato pueden ser parcialmente neutralizados por otros cationes, por ejemplo, cationes de amonio, metal alcalino y metal alcalinotérreo, algunos de los cuales son insolubles en composiciones de reacción de carbonilación de formaldehído. Se ha encontrado ahora que una clase particular de sales de polioxometalato ácido insolubles son de forma inesperada particularmente activas para la reacción de carbonilación de formaldehído, ya que su actividad catalítica no está relacionada con el número de protones asociados con cada unidad de polioxometalato, sino que está relacionada con la concentración de sitios de ácidos sobre la superficie externa de los compuestos ácidos de polioxometalato insolubles. En particular, se ha encontrado que los compuestos con una concentración de sitios de ácidos en la superficie externa de más de 60 μmol g⁻¹, más preferiblemente mayor que 65 μmol g⁻¹, por ejemplo, superior a 70 μmol g⁻¹, muestran una actividad sorprendentemente alta.

Se ha encontrado que estos materiales tienen valores sorprendentemente bajos de acidez de Hammett (H_0), por lo general por debajo de -12.8 y, a menudo, inferiores a -13.5, por ejemplo, inferiores a -13.8 o inferiores a -14.0.

5 También se ha encontrado que la actividad de los compuestos ácidos de polioxometalato insolubles parece estar relacionada con la resistencia ácida de los protones, en oposición al número de protones. En particular, los compuestos de ácido de polioxometalato insolubles que tienen valores de acidez de Hammett (H_0) inferiores a -12.8 muestran actividad catalítica sorprendentemente mejorada. Preferiblemente, el valor de H_0 del ácido de polioximetato insoluble es inferior a -13.5, más preferiblemente inferior a -13.8 o -14.0.

10 En una realización de la invención, el ácido de polioxometalato insoluble sólido es una sal de cesio de ácido fosfotúngstico representada por la fórmula $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, donde $2 < x < 3$. El valor de x es inferior a 3, ya que de otro modo el ácido fosfotúngstico está completamente neutralizado. Cuando x es superior a 2, entonces la concentración del sitio de ácido de la superficie externa es superior a $60 \mu\text{mol g}^{-1}$. Cuando x es 2.5, el catalizador es particularmente activo, y la concentración del sitio de ácido de la superficie externa es superior a $75 \mu\text{mol g}^{-1}$.

15 Otros ejemplos de ácidos de polioxometalato insolubles incluyen sales de potasio, bario y plomo de las formas Keggin de ácido fosfotúngstico y ácido silicotúngstico, por ejemplo $K_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ y $(NH_4)_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, que tienen áreas superficiales totales de aproximadamente $122 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $161 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente.

20 El ácido de polioxometalato ácido insoluble de la presente invención tiene por lo general una superficie externa superior a $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, por ejemplo superior a $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, superior a $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o superior a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El área superficial total incorpora contribuciones de la superficie externa, y de microporos que existen dentro de la estructura, definiéndose los microporos en la presente memoria como teniendo un diámetro de 2 nm o menos. La superficie externa incluye superficies existentes dentro de los mesoporos, que se definen por lo general como poros con un diámetro mayor de 2 nm. Por lo tanto, la superficie total es la suma de la superficie microporosa y de la superficie externa.

25 Las áreas superficiales se miden por lo general utilizando técnicas de adsorción conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo adsorción de nitrógeno o argón. Por lo tanto, la medición del área superficial es una medida de la superficie del sólido accesible a las moléculas sondas tales como nitrógeno o argón. El cálculo del grado de adsorción y desorción de moléculas de sonda a diversas presiones de gas de la molécula de sonda proporciona información no sólo sobre el área de superficie accesible a las moléculas de sonda, sino también sobre el tipo de porosidad exhibido por la muestra, por ejemplo la distribución de tamaño de poro dentro de la muestra.

30 La concentración total de sitios de ácidos en el ácido de polioxometalato insoluble es el número de sitios de ácidos en la superficie externa e interna (esto es, microporosa) del sólido. Preferiblemente, la mayoría de los sitios de ácidos están en la superficie externa (que incluye la superficie dentro de los mesoporos), esto es, la concentración de sitios de ácido superficiales externos es superior a 25% de la concentración total de sitios de ácidos superficiales, más preferiblemente mayor que 35% o 40% de la concentración total. La concentración del sitio de ácido se puede medir mediante técnicas tales como la desorción del amoníaco.

35 El ácido de polioxometalato insoluble sólido puede estar opcionalmente soportado. Esto permite alcanzar altas dispersiones del ácido de polioxometalato, lo que puede aumentar el número de rotación del catalizador, mientras que su naturaleza insoluble lo hace resistente a la lixiviación del soporte. Los soportes típicos incluyen sílica, alúmina, aluminosilica, zirconia, ceria, titania y carbono. Opcionalmente, el soporte puede tener una estructura porosa ordenada, tal como se encuentra en zeolitas por ejemplo, tales como aquellas con la estructura de faujasita (FAU) ejemplificada por la zeolita Y o análogos desaluminados tales como USY (Y ultra-estable). Opcionalmente, el soporte puede comprender una estructura mesoporosa, tal como se encuentra en las sílicas o aluminosilicas SBA-15, MCM-41 o MCM-48. Los sólidos mesoporosos se definen por lo general como aquellos que comprenden poros con diámetros mayores de 2 nm. Una ventaja asociada con los soportes mesoporosos es que tienden a tener un área superficial alta, lo que permite un alto grado de dispersión y/o carga de polioxometalato, mientras que los grandes poros asociados con la estructura aseguran que la superficie elevada sea accesible a reactivos grandes y catalizadores con baja restricción a la difusión de reactivos y productos, y también redujo el potencial de bloqueo de poros.

40 Las sales de cesio de ácido fosfotúngstico se pueden preparar adicionando una sal de cesio, por ejemplo un haluro, una sal de sulfato o hidróxido de nitrato, a una solución de ácido fosfotúngstico. Las sales de cesio por lo general son insolubles en agua u otros solventes polares, por ejemplo alcoholes, y por lo tanto se pueden separar fácilmente mediante técnicas tales como filtración o centrifugación. La cantidad de sal de cesio requerida dependerá del valor deseado de x . En el caso de $x = 2.5$, por ejemplo, la síntesis se lleva a cabo de modo que se adicionan 2.5 moles de cesio por cada mol de ácido fosfotúngstico presente en la solución. El ácido fosfotúngstico está preferiblemente en la forma Keggin, esto es con una fórmula heteropolianión de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

55 Los catalizadores soportados se pueden preparar impregnando primero el soporte con una fuente soluble de cesio, por ejemplo evaporando a sequedad una suspensión del soporte en una solución de una sal de cesio soluble. Los aniones de la sal de cesio soluble se pueden separar fácilmente del soporte, por ejemplo, descomponiéndose fácilmente a productos volátiles o eliminándose fácilmente mediante procedimientos tales como calentamiento o calcinación. De este modo, se prefieren sales tales como sales de hidróxido, nitrato o carbonato. En una realización, el soporte se calcina en

5 aire después de la impregnación con la sal de cesio soluble para eliminar el anión. Después de la impregnación con sal de cesio soluble y tratamiento adicional opcional tal como calcinación, el soporte puede ponerse en contacto con una solución de ácido fosfotúngstico. Por lo general, las soluciones utilizadas para impregnar la sal de cesio y el ácido fosfotúngstico son acuosas, pero también pueden usarse solventes orgánicos tales como un alcohol, por ejemplo etanol, n-propanol, isopropanol o n-butanol. El catalizador resultante es un sólido, que se puede separar por técnicas tales como filtración o centrifugación. Las sales insolubles de otros ácidos de polioxometalato se pueden producir de manera análoga.

10 Cuando el catalizador está soportado sobre un soporte, es resistente a la lixiviación e incluso en presencia de solvente puede ser reutilizado varias veces sin señal sustancial de desactivación. Esto contrasta con los catalizadores formados a partir de polioxometalatos solubles, que tienden a lixiviar y por lo tanto se desactivan con el uso repetido.

En el proceso de la presente invención, el catalizador se pone en contacto con monóxido de carbono y formaldehído, opcionalmente en presencia de un solvente. La temperatura de reacción está por lo general en el intervalo desde 50 a 400°C, por ejemplo en el intervalo desde 100 a 250° C. Las presiones están por lo general en el intervalo desde 1 a 1000 bar (0.1 a 100 MPa), tal como en el intervalo desde 1 a 200 bar (0.1 a 20 MPa).

15 El proceso puede ser un proceso en fase líquida, en el que la composición de reacción comprende un solvente. En una realización, el solvente es una sulfona, por ejemplo 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, a menudo conocido como sulfolano. El agua puede estar opcionalmente presente, ya sea como solvente o mezclada con uno o más solventes.

20 Los procesos en fase líquida se pueden llevar a cabo en una configuración de flujo continuo, que en una realización implica alimentar los componentes de la composición de reacción, esto es, monóxido de carbono, formaldehído y solvente opcional, ya sea premezclados o separados, a un reactor que comprende un lecho fijo de catalizador, para producir una composición de producto que se retira continuamente del reactor. Alternativamente, la reacción se puede llevar a cabo por lotes, en la que en una realización implica suspender y agitar una suspensión del catalizador en una composición de reacción líquida que comprende solvente y formaldehído, siendo alimentado al reactor bajo presión el monóxido de carbono. La composición de producto resultante puede ser entonces retirada periódicamente del reactor.

25 Por lo general, cualquier catalizador que se retira del reactor con la corriente de producto se separa y se devuelve al reactor para minimizar la pérdida del catalizador.

La composición del producto comprende ácido glicólico. La composición del producto se puede tratar para recuperar el solvente y reactivos que no han reaccionado, por ejemplo formaldehído y monóxido de carbono. Esto se puede lograr por una variedad de medios. Por ejemplo, el formaldehído y el monóxido de carbono pueden recuperarse por separación instantánea y/o destilación.

30 El ácido glicólico se puede separar de la composición del producto por precipitación, por ejemplo por tratamiento con una sal tal como una sal de calcio, que convierte el ácido glicólico en una forma insoluble que se puede separar por filtración, centrifugación o decantación. En otra realización, el ácido glicólico se trata con un alcohol, por ejemplo metanol o etanol, para producir un éster de ácido glicólico que se puede separar por destilación.

35 En una realización de la invención, el ácido glicólico se convierte en etilenglicol. Esto se logra por lo general por hidrogenación del ácido glicólico, o una corriente de proceso que comprende ácido glicólico. En una realización adicional, el ácido glicólico se convierte primero en un éster, por ejemplo un éster metílico o etílico por reacción con metanol o etanol, respectivamente, que luego se puede hidrogenar para recuperar el alcohol y producir etilenglicol (a menudo también denominado monoetilenglicol o MEG). La hidrogenación se lleva a cabo por lo general catalíticamente, utilizando un catalizador de hidrogenación convencional, por ejemplo paladio, platino, rodio, rutenio, cobalto o níquel sobre un soporte tal como carbono, sílica o alúmina. Otros catalizadores incluyen óxidos mixtos de cobre y uno o más de magnesio, manganeso, níquel, hierro, cobalto, cromo, calcio, bario, estroncio, potasio, cesio, zinc, cadmio y plata. La hidrogenación de ácido glicólico o éster de ácido glicólico se describe en US 2,285,448.

40 La fuente de reactivo de monóxido de carbono puede ser una fuente pura de monóxido de carbono, que opcionalmente comprende pequeñas cantidades de impurezas tales como uno o más de alcanos ligeros, dióxido de carbono o hidrógeno. Alternativamente, la fuente de monóxido de carbono puede ser un componente de una mezcla gaseosa, por ejemplo gas de síntesis que es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono.

45 El reactivo de formaldehído se puede generar in situ dentro del reactor. Por ejemplo, en una realización de la invención, se usa paraformaldehído como un reactivo. El paraformaldehído es un polímero de formaldehído, que vuelve al formaldehído monomérico en presencia de moléculas polares, tales como solventes de agua o alcohol.

50 A continuación se siguen ejemplos de cómo se puede poner en práctica el proceso de la presente invención. Los ejemplos se ilustran mediante las siguientes figuras en las que:

La figura 1 es un gráfico que muestra los rendimientos del ácido glicólico producido con catalizadores $CsxH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ soportados y no soportados.

La figura 2 es un gráfico que muestra los rendimientos de ácido glicólico producido y el valor de acidez de Hammett de los catalizadores $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$.

La figura 3 es una serie de patrones de difracción de rayos X que comparan las estructuras cristalinas de las diferentes sales de cesio del ácido fosfotúngstico.

5 La figura 4 es una serie de patrones de difracción de rayos X que comparan las estructuras cristalinas de las sales de cesio soportadas y no soportadas de ácido fosfotúngstico.

La figura 5 es una serie de isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, que comparan características de porosidad de sales de cesio no soportadas de ácido fosfotúngstico.

10 La figura 6 muestra las distribuciones de tamaño de poro calculadas a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la figura 5.

La figura 7 es un gráfico que muestra la relación entre la superficie total y la concentración del sitio de ácido de la superficie externa para las sales de cesio no soportadas del ácido fosfotúngstico.

La figura 8 muestra las distribuciones de tamaño de partícula de $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ preparada por dos rutas sintéticas diferentes.

15 **Ejemplo 1**

Se preparó $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ adicionando 20 mL de Cs_2CO_3 0.1 M a una velocidad de 1 mL/min a 20 mL de una solución 0.08 M de hidrato de ácido fosfotúngstico bajo agitación vigorosa durante cuatro horas a temperatura ambiente, dando como resultado la aparición de un precipitado blanco. La mezcla se dejó en reposo durante la noche a temperatura ambiente. El polvo blanco resultante se aisló por evaporación bajo vacío a 40°C para producir un sólido similar al vidrio, que se trituró a un polvo y se calcinó al vacío a 300°C durante 6 horas, antes de su uso en los experimentos catalíticos.

20

Ejemplo comparativo 2

Se preparó $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 12.7 mL de Cs_2CO_3 0.1 M y 15.9 mL de hidrato del ácido fosfotúngstico 0.08 M.

25 **Ejemplo comparativo 3**

Se preparó $Cs_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 9 mL de Cs_2CO_3 0.2 M y 30 mL de hidrato de ácido fosfotúngstico 0.08 M.

Ejemplo comparativo 4

30 Se preparó $CsH_2PW_{12}O_{40}$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron 12 mL de Cs_2CO_3 0.1 M y 30 mL de hidrato del ácido fosfotúngstico 0.08 M.

Ejemplo comparativo 5

Se preparó $Cs_{0.5}H_{2.5}PW_{12}O_{40}$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 6 mL de Cs_2CO_3 0.1M y 30 mL de hidrato de ácido fosfotúngstico 0.08 M.

Ejemplo comparativo 6

35 Se preparó $Cs_3PW_{12}O_{40}$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 27 mL de Cs_2CO_3 0.1 M y 22.5 mL de hidrato de ácido fosfotúngstico 0.08 M.

Ejemplo 7

40 Se soportó $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ sobre la sílica mesoporosa SBA-15 suspendiendo 3 g de SBA-15 en 30 mL de una solución acuosa que comprendía 0.09 mmol de Cs_2CO_3 y agitando la mezcla durante la noche a temperatura ambiente. La suspensión se secó después durante una noche a 110°C. El sólido resultante se calcinó entonces en aire a 550°C durante 4 horas.

45 A continuación, el sólido se impregnó entonces con polioxometalato utilizando la técnica de humedad incipiente, en este caso adicionando una solución de 0.072 mmol de ácido fosfotúngstico disuelto en 15 mL de 1-butanol y agitando durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se secó a 110°C durante 12 horas, y se calcinó en aire a 550°C, durante 4 horas. La superficie de este material $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/SBA-15$ fue de 621 m²g⁻¹.

Ejemplo comparativo 8

Se preparó Cs₂HPW₁₂O₄₀/SBA-15 utilizando el mismo proceso que en el Ejemplo 7, excepto que se disolvieron 0.09 mmoles de ácido fosfotúngstico en los 15 mL de 1-butanol.

Ejemplo comparativo 9

- 5 Se preparó CsH₂PW₁₂O₄₀/SBA-15 utilizando el mismo proceso que en el Ejemplo 7, excepto que se disolvieron 0.18 mmol de ácido fosfotúngstico en los 15 mL de 1-butanol.

Ejemplo comparativo 10

Se preparó Cs_{0.5}H_{2.5}PW₁₂O₄₀/SBA-15 utilizando el mismo proceso que en el Ejemplo 7, excepto que se disolvieron 0.36 mmoles de ácido fosfotúngstico en los 15 mL de 1-butanol.

- 10 **Ejemplo comparativo 11**

Se preparó Cs₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 utilizando el mismo proceso que en el Ejemplo 7, excepto que se disolvieron 0.06 mmol de ácido fosfotúngstico en los 15 mL de 1-butanol.

Ejemplo 12

- 15 Se preparó Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ soportado sobre zeolita USY (una forma desaluminada de zeolita Y) de una manera análoga al catalizador del Ejemplo 7, excepto que el SBA-15 se reemplazó con USY.

Ejemplo comparativo 13

Se preparó H₃PW₁₂O₄₀ soportado sobre zeolita USY por el mismo método que en el Ejemplo 12, excepto que el soporte no se precargó con carbonato de cesio.

Ejemplo comparativo 14

- 20 Se preparó Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ de una manera idéntica a la del Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15 mL de Cs₂CO₃ 0.2 M y 30 mL de hidrato de ácido fosfotúngstico 0.08 M y, después de dejarse envejecer durante la noche, la muestra se agitó en su solución sobrenadante durante un segundo período de 3 horas antes de la evaporación y la calcinación.

Antes del uso, los catalizadores se secaron en un reactor de tubo de vidrio a 300°C bajo vacío durante 6 horas. Después se dejaron enfriar y se mantuvieron en nitrógeno seco hasta que se necesitaron.

- 25 Los catalizadores se ensayaron en una reacción discontinua, en la que se adicionaron 0.2 g de paraformaldehído, 25 g (20 mL) de sulfolano, 0.12 g de agua y 1 g de catalizador a un autoclave de acero inoxidable de 100 mL equipado con un revestimiento Teflon™. El autoclave se purgó con CO tres veces, antes de llenarse finalmente con CO a una presión de 4.0 MPa (40 bar) y se calentó lentamente a una temperatura de reacción de 120°C. La reacción se continuó durante 4 horas. La presión en el autoclave a la temperatura de reacción se estima en 5.4 MPa (54 bar).

- 30 La suspensión resultante se filtró para eliminar el catalizador y el filtrado del producto de la reacción se trató con 2 g de metanol a 70°C, durante 2 horas para convertir cualquier ácido glicólico en el éster metílico correspondiente antes de analizar el filtrado por cromatografía de gases (GC). Esto es necesario, ya que el ácido glicólico puede descomponerse bajo condiciones de GC.

- 35 La Tabla 1 enumera los datos físicos para diferentes sales de cesio de ácido fosfotúngstico y lo compara con la actividad catalítica. La Tabla 2 muestra las concentraciones ácidas superficiales de sales de cesio de ácido fosfotúngstico.

- 40 Los valores de acidez de Hammett (H₀) se calcularon utilizando ocho indicadores con valores de pKa conocidos, que oscilaban entre -3.3 y -14.52. Los indicadores utilizados y sus valores de pKa fueron: 2,4-dinitrofluorobenceno (-14.52), 2,4-dinitrotolueno (-13.7), m-nitroclorobenceno (-13.16), p-nitroclorobenceno (-12.7), p-nitrotolueno (-11.35), antraquinona (-8.2), benzalacetofenona (-5.6), dicinnamalacetona (-3.0). Los valores de H₀ citados en la Tabla 1 corresponden al valor de pKa del indicador con el valor de pKa más bajo (esto es, el más negativo) que podría ser protonado por la muestra. La protonación del indicador fue detectable por un cambio de color del indicador.

- 45 A partir de las Tablas 1 y 2, se puede observar que el Ejemplo 1 (x = 2.5) tiene un área superficial notablemente elevada, una superficie externa y una concentración de sitio de ácido en la superficie externa. Estas propiedades se correlacionan con una acidez muy alta (valor de H₀ bajo) y una alta actividad catalítica en términos de rendimiento de ácido glicólico.

Tabla 1: Datos físicos y actividades catalíticas de $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$.

X	Ejemplo	Área superficial (m ² /g)			Resistencia al ácido (H ₀)	Rendimiento de ácido glicólico (%)
		Micropore	Externo	Total		
0.48	5 ^a	-	-	2	-12.7	25.6
1.0	4 ^a	-	-	2	-12.7	36.5
1.48	3 ^a	-	-	3	-11.35	
1.95	2 ^a	27	37	64	-11.35	40
2.49	1	13	120	133	-14.52	73.5
2.50	14 ^a	117	17	134	-11.35	
2.97	6 ^a	15	139	152	-3.0	1.2
^a Ejemplo comparativo						

Tabla 2: Concentraciones de Proton de $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$

X	Ejemplo	Concentración total de protones (μmol/g)	Concentración de protones externos (μmol/g)
0	-	1041.6	20.6
0.5	5 ^a	856.1	6.9
1.0	4 ^a	664.0	5.5
2.0	2 ^a	318.1	53.3
2.5	1	159.0	84.0
3.0	6 ^a	9.2	5.7
^a Ejemplo comparativo			

5 Comparando el ejemplo comparativo 14 con el Ejemplo 1 (teniendo ambos $x = 2.5$), las muestras tienen actividades muy diferentes y acideces de Hammett. Es evidente que el procedimiento sintético ha creado diferencias en la proporción de área superficial existente dentro de los microporos, lo que tiene sorprendentes consecuencias entre otras cosas sobre la acidez de Hammett y la actividad catalítica.

En las figuras, las etiquetas 1 a 14 corresponden a ejemplos y ejemplos comparativos 1 a 14, respectivamente.

10 La figura 1 muestra gráficas del rendimiento de glicolato de metilo en presencia de $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ a varios valores de x , 20, y también rendimientos de glicolato de metilo para los correspondientes compuestos soportados sobre la sílica SBA-15, 21. Los resultados demuestran que la actividad de los catalizadores sigue la misma tendencia cuando se soportan las sales de cesio del ácido fosfotungstico ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$), en este caso sobre una sílica mesoporosa SBA-15. El soporte del catalizador sobre un soporte mejora la dispersión del catalizador activo, que puede mejorar la actividad catalítica por unidad de polioxometalato. La figura 1 destaca adicionalmente el fuerte aumento de actividad donde x está entre 2 y 3.

La figura 2 muestra el rendimiento de ácido glicólico, 20, y el valor de acidez de Hammett (H_0), 22, como una función de x (esto es, contenido de cesio) para las sales de cesio no soportadas de ácido fosfotungstico ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$). Estos resultados también ponen de relieve el fuerte aumento de la actividad donde x está entre 2 y 3, lo que también se correlaciona con una fuerte disminución en el valor de acidez de Hammett.

5 Las figuras 3 y 4 muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) de ácido fosfotúngstico, 15, algunas sales de cesio de ácido fosfotúngstico, 1, 2, 4, 5 y 6 y una sal de cesio soportada por SBA-15, 7. Se puede observar que la estructura global de los materiales es generalmente la misma, excepto que los picos son más amplios cuando está presente el cesio, indicando un orden inferior de largo alcance, y también se desplazan a valores mayores de 20, indicando que las dimensiones de la celda unitaria entran en contacto en presencia de cesio. La estructura cristalina del polioxometalato soportado no parece cambiar cuando está soportada sobre la sílica SBA-15.

10 En la Figura 4, la sal de $x = 0.5$ parece ser una mezcla de dos fases, una correspondiente al ácido fosfotúngstico (esto es, $x = 0$) y una correspondiente a las otras sales de cesio con mayores valores de x . También hay alguna evidencia de tal mezcla en la sal $x = 1$, pero en una medida mucho menor, estando asociada la fase predominante con la estructura de las sales con mayores valores de x .

Por lo tanto, a partir de XRD, no parece haber ningún cambio significativo en la estructura cristalina de largo alcance que podría explicar la actividad incrementada de forma inesperada de la sal $x = 2.5$ comparada, por ejemplo, con sales con x valores de valor inferior, y por lo tanto no es obvio por qué la sal $x = 2.5$ tiene una superficie relativamente alta, una superficie externa, una concentración de un sitio de ácido externo o un valor de H_0 tan bajo (esto es, más negativo).

15 La Tabla 3 compara la actividad de $Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ y $H_3PW_{12}O_{40}$ soportada sobre zeolita USY después de un número de reutilizaciones. Es claro de la retención del rendimiento de ácido glicólico para cada uso que la sal de cesio del ácido fosfotúngstico retiene su actividad entre cada reutilización. A partir de la Tabla 4, que muestra el grado de pérdida de polioxometalato del soporte entre cada uso, la pérdida de rendimiento de ácido glicólico con el catalizador de ácido fosfotúngstico soportado se correlaciona con el grado de lixiviación del ácido fosfotúngstico del soporte.

20 Tabla 3: Rendimientos de ácido glicólico para catalizadores reutilizados.

Catalizador	Ejemplo	Rendimiento de ácido glicólico (%)				
		1	2	3	4	5
30% $Cs_{2.5}H_{0.5}PW/USY$	12	75.6	74.8	75.2	73.5	74.1
30% $H_3PW_{12}O_{40}/USY$	13 ^a	79.8	21.7	8.6	2.7	1.2
^a Ejemplo comparativo						

Tabla 4: Pérdida acumulativa de polioxometalato del soporte sobre el uso repetido del catalizador.

Catalizador	Ejemplo	Pérdida de polioxometalato (%) ^b				
		1	2	3	4	5
30% $Cs_{2.5}H_{0.5}PW/USY$	12	0	0.1	0.1	0.2	0.2
30% $H_3PW_{12}O_{40}/USY$	13 ^a	79.1	85.8	87.0	87.5	87.8
^a Ejemplo comparativo						

25 La figura 5 muestra isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para algunos de los materiales de fosfotungstato de cesio no soportados, de los ejemplos 1, 2, 6 y 14, correspondientes a $x = 2.5$, 2, 3 y 2.5, respectivamente. Las isotermas de los ejemplos 1 y 6, particularmente la no coincidencia de las curvas de adsorción/desorción, son muy característicos de la mesoporosidad. Esto también resalta una diferencia entre los ejemplos 1 y 14, que son de composición similar pero estructuralmente son diferentes en que el Ejemplo 14 muestra menos mesoporosidad y un mayor grado de microporosidad.

30 Esto se pone de relieve en las gráficas de distribución de tamaño de poro mostradas en la figura 6, que se calcularon a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la figura 5. El Ejemplo 1 tiene una mayor proporción de sus poros con diámetros de 2 nm o más, en comparación con el Ejemplo 14.

La figura 7 muestra la relación entre x y tanto la cantidad total de ácido como la concentración externa de sitios de ácidos de las sales de cesio de ácido fosfotúngstico para los Ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6, tal como se tabula en la Tabla 2.

Los puntos de datos cuadrados llenos, 30, representan el área superficial total, y los puntos de datos circulares abiertos, 31, representan la superficie externa.

5 La figura 8 muestra las diferencias en la distribución del tamaño de partícula entre el Ejemplo 1 (gráfico A) y el Ejemplo 14 (gráfico B). Para cada muestra, el valor x es el mismo, pero el método de síntesis fue diferente. Los tamaños de partícula más grandes del Ejemplo 14 son consistentes con que tengan un área superficial externa más baja y menor concentración de sitios de ácidos externos en comparación con el ejemplo 1, donde el tamaño medio de partícula es menor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir ácido glicólico que comprende poner en contacto monóxido de carbono y formaldehído, opcionalmente en presencia de un solvente, con un catalizador que comprende un ácido sólido, caracterizado porque el ácido sólido que es un compuesto ácido de polioxometalato insoluble en formaldehído, ácido glicólico y el solvente opcional y que tiene una concentración de sitios de ácidos de más de $60 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la superficie externa y/o un valor de acidez de Hammett inferior a -12.8.
2. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el valor de H_0 del compuesto ácido de polioxometalato es inferior a -14.0.
- 10 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el área superficial total del compuesto ácido de polioxometalato es superior a $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
4. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la superficie externa del compuesto ácido de polioxometalato es superior a $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- 15 5. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto ácido de polioxometalato es una sal de cesio de la forma Keggin del ácido fosfotúngstico con una fórmula de $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, donde $2 < x < 3$.
6. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 5, en el que $x = 2.5$.
7. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido sólido es soportado.
8. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el proceso es un proceso en fase líquida, llevándose a cabo el proceso en presencia de un solvente.
- 20 9. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 8, en el que el solvente es una sulfona o una combinación de una sulfona y agua.
10. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la temperatura de reacción está en el intervalo desde 50 a 400°C , y la presión está en el intervalo desde 1 a 1000 bar (0.1 a 100 MPa).
- 25 11. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el producto de ácido glicólico se convierte en etilenglicol.
12. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 11, en el que el producto de ácido glicólico se convierte en etilenglicol mediante hidrogenación.
- 30 13. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12, en el que el ácido glicólico se convierte primero en un éster por reacción con un alcohol antes de ser hidrogenado a etilenglicol.

Fig. 1

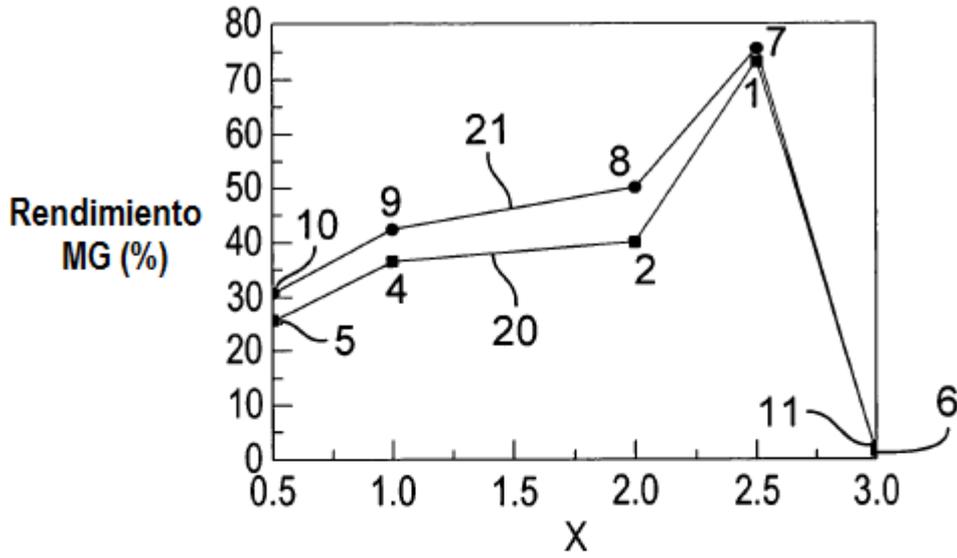


Fig. 2

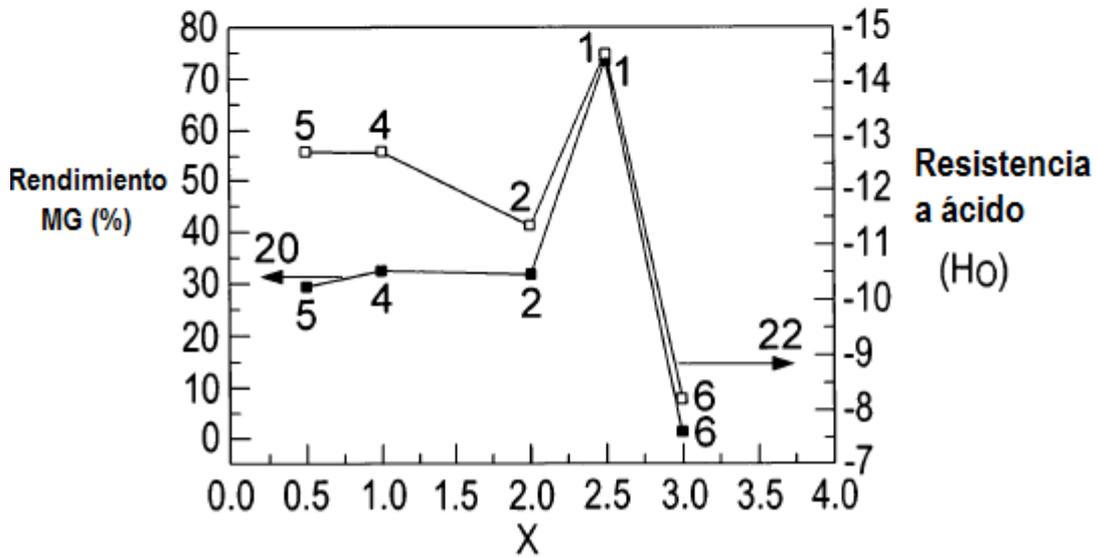


Fig. 3

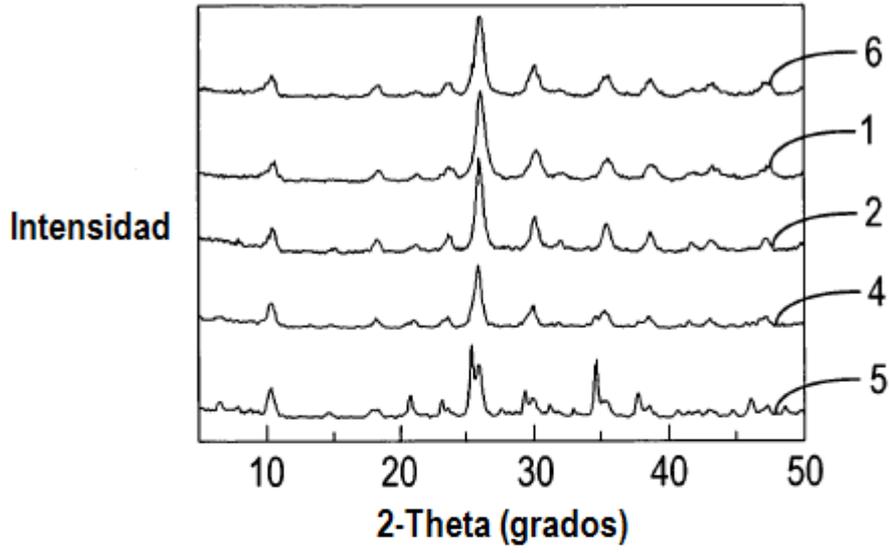


Fig. 4

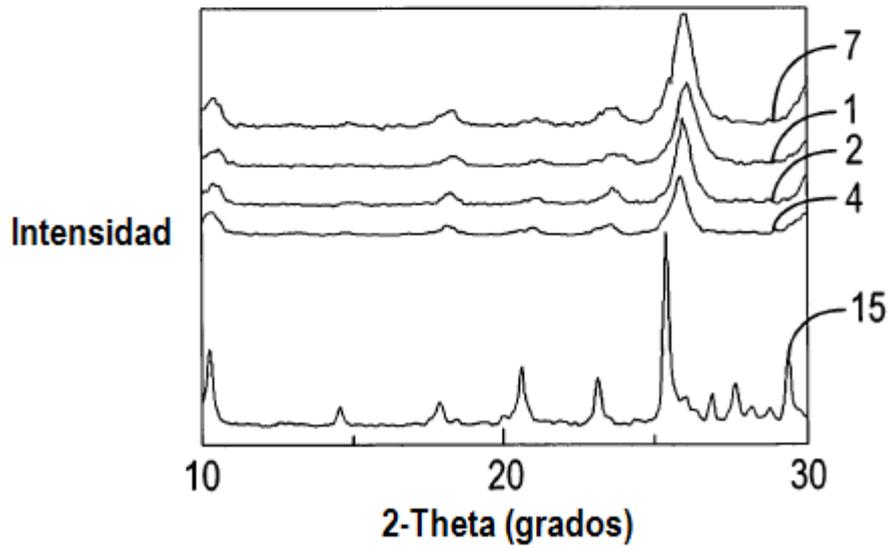


Fig. 5

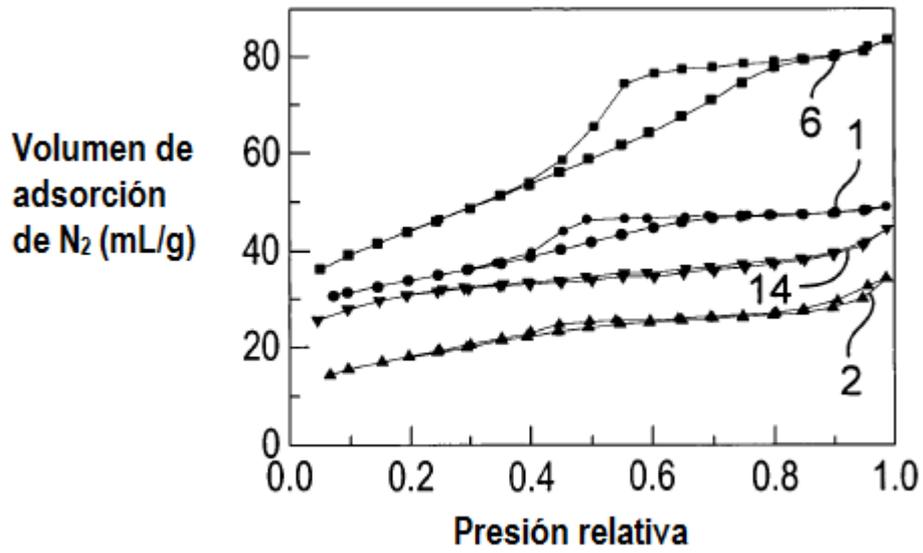


Fig. 6

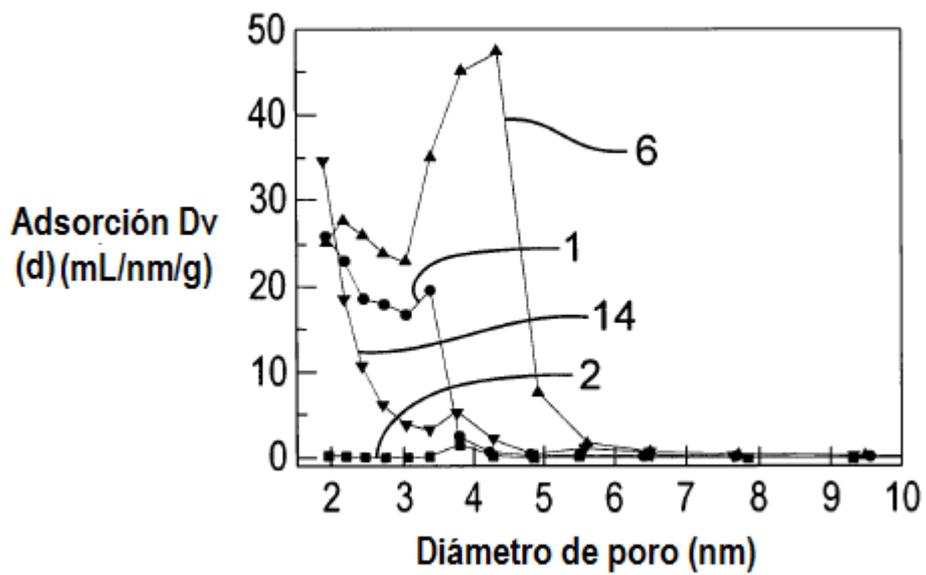


Fig. 7

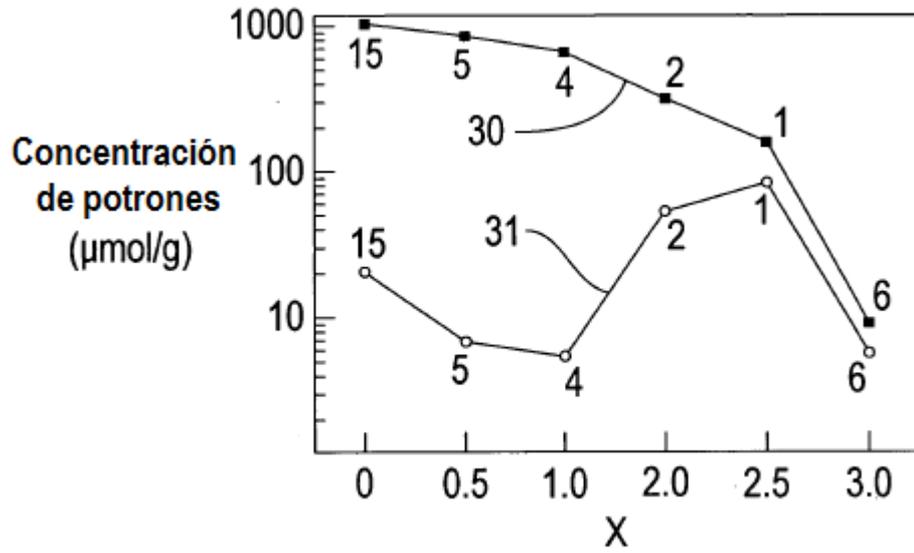


Fig. 8

