

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 989**

51 Int. Cl.:

C07C 67/40 (2006.01)

C07C 69/68 (2006.01)

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 235/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2011 PCT/KR2011/003633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11145867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011 E 11783749 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2573066**

54 Título: **Método para preparar un lactato**

30 Prioridad:

18.05.2010 KR 20100046625

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

18.10.2017

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong Youngdungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**YOON, SUNG-CHEOL;
PARK, SEUNG-YOUNG y
LEE, IN-SU**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 989 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

Método para preparar un lactato

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para preparar un compuesto de lactato, que puede preparar un compuesto de lactato con un alto rendimiento.

Antecedentes de la invención

Recientemente, debido a la demanda de biodiésel, se está produciendo una gran cantidad de glicerol, y los estudios sobre su aplicación han progresado.

10 Entre ellos, se ha sugerido la preparación de ácido láctico utilizando glicerol. Por ejemplo, se conoce un método de preparación de ácido láctico a partir de glicerol en condiciones severas de 300 °C y 8104 MPa (80 atm) a través de una reacción hidrotérmica utilizando una base alcalina tal como NaOH o KOH (Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2009/0088589; Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2010/0047140; Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 28, 8920; Chemistry Letters 2005, 34, 1560).

15 Sin embargo, este método tiene desventajas en cuanto a que se requiere un proceso adicional para la separación de catalizador debido a que el catalizador se disuelve en el producto debido al uso de un catalizador homogéneo tal como NaOH o KOH, y se producen una gran cantidad de impurezas. Además, puesto que el proceso de separación de catalizador es muy complicado y difícil, se reduce la operatividad y el proceso no es económico en términos de costes.

20 Para resolver los problemas de acuerdo con el uso de un catalizador homogéneo, se conoce un método de preparación de ácido láctico a través de la hidrogenación de glicerol usando un catalizador heterogéneo soportado sobre carbón activo, tal como Pt, Ru, Au. Sin embargo, este método también tiene desventajas por su baja tasa de conversión y baja selectividad (Journal of catalyst 2007, 249, 328; Journal of catalyst 2007, 251, 281).

25 Mientras tanto, en un separador (solución de extracción) para eliminar una capa fotorresistente en el proceso de fabricación de circuitos finas de circuitos semiconductores integrados y dispositivos de pantalla líquida, generalmente como disolvente se utiliza NMP (N-metil pirrolidona), DMAc (dimetilacetamida), y similares. Sin embargo, puesto que el disolvente es muy tóxico, se han utilizado compuestos de lactamida como disolvente que sustituya a la NMP y la DMAc por su operatividad y ecología (Publicación de Patente Coreana abierta a consulta n.º 2009-0106992).

30 El compuesto de lactamida es un biodisolvente poco tóxico respetuoso con el medio ambiente a base de biomasa obtenible usando glicerol que es un subproducto del biodiésel. Por lo tanto, se está estudiando un método para aumentar la productividad de los compuestos de lactamida.

35 Como método existente de preparación de lactamida, se conoce un método de preparación de lactamida mediante la reacción de ácido láctico y lactato de alquilo con aminas (WO 2009/121488, WO 2009/121489). Sin embargo, cuando la lactamida se prepara del ácido láctico, el ácido láctico y el lactato de alquilo se obtienen con bajo rendimiento debido a los problemas anteriores, y por lo tanto, el rendimiento y la pureza de la lactamida no se pueden mejorar. Por otra parte, no se conoce un método de preparación de lactato de alquilo con alto rendimiento y alta pureza.

40 "Oxidation of glycerol and propane diols in methanol over a heterogenous gold catalyst", Green Chemistry, Vol, 10, No. 4, 2008, páginas 408-414, desvela la oxidación aerobia de glicerol sobre nanopartículas de oro soportadas por óxido de metal en metanol.

Shipin Keji, 2006,171-173 desvela la síntesis de trilactina a partir de ácido láctico y glicerol. Chem. EUR. J., 2007, 13, 4654-4664, desvela la esterificación selectiva de ácidos 2-hidroxicarboxílicos simples.

Descripción detallada de la invención

Problema técnico

45 Los inventores confirmaron que si se prepara el compuesto de lactato a partir de glicerol, puede progresar fácilmente un proceso de separación del catalizador, y la tasa de conversión y la selectividad se pueden mejorar en gran medida.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para preparar el compuesto de lactato a través de la deshidrogenación, oxidación y esterificación de glicerol y alcohol en presencia de un catalizador.

Solución técnica

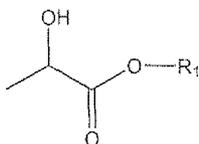
5 La presente invención proporciona un método para preparar el compuesto de lactato de la siguiente Fórmula química 1, que comprende la etapa de hacer reaccionar glicerol con alcohol de la siguiente Fórmula química 2 en presencia de un catalizador,

en el que el catalizador es un catalizador homogéneo o heterogéneo,

10 en el que el catalizador homogéneo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto metálico alcalino que tiene un grupo hidroxilo o alcoxi, un compuesto metálico que contiene un bicarbonato (HCO_3^-), y un compuesto metálico que contiene un carbonato (CO_3^{2-}),

en el que el catalizador heterogéneo es un compuesto metálico que contiene Mg, Ca, Zr, o Sn o:

Fórmula química 1



Fórmula química 2 R_1OH

15 en la que, R_1 es un alquilo C_{1-10} no sustituido, un cicloalquilo C_{3-10} no sustituido, o un arilo C_{6-10} no sustituido.

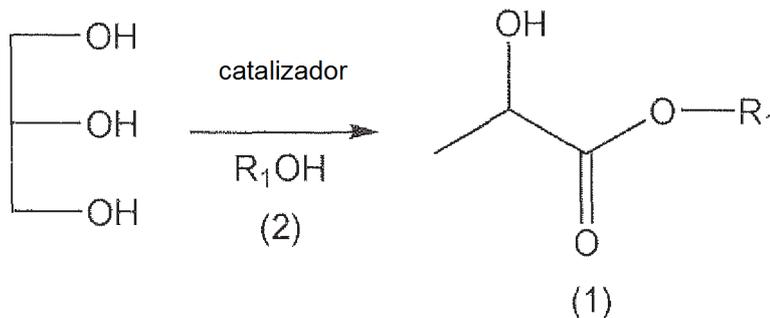
La presente invención se explicará en detalle.

20 La presente invención se refiere a un método de preparación de un compuesto de lactato a partir de glicerol. Así, de acuerdo con la presente invención, el proceso de separación del catalizador es sencillo en comparación con el método existente incluso si se utiliza cualquiera de un catalizador homogéneo o heterogéneo, y se pueden mejorar la tasa de conversión y la selectividad hacia el producto.

En concreto, la presente invención puede preparar el compuesto de lactato utilizando glicerol barato como material de partida.

El método de la presente invención prepara un compuesto de lactato a través de deshidrogenación, oxidación y esterificación, como se muestra en la Fórmula de reacción 1.

25 Fórmula de reacción 1

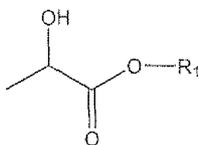


en la que, R_1 es alquilo C_{1-10} no sustituido, cicloalquilo C_{3-10} no sustituido, o arilo C_{6-10} no sustituido,

Como se muestra en la Fórmula de reacción 1, la presente invención proporciona un método para preparar el

compuesto de lactato de la siguiente Fórmula química 1, que comprende la etapa de hacer reaccionar glicerol con alcohol de la siguiente Fórmula química 2, en presencia de un catalizador:

Fórmula química 1



5

Fórmula química 2 R_1OH

en la que, R_1 es un alquilo C_{1-10} no sustituido, un cicloalquilo C_{3-10} no sustituido, o un arilo C_{6-10} no sustituido.

Como glicerol, se puede utilizar glicerol disponible habitualmente que se obtiene como subproducto del biodiésel.

El alcohol de la Fórmula química 2 se puede utilizar como disolvente y reactivo, y el contenido puede ser de aproximadamente 1 a 50 partes en peso, más preferentemente de aproximadamente 1 a 30 partes en peso, más preferentemente de aproximadamente 1 a 20 partes en peso, basado en 1 parte en peso de glicerol. Si el contenido es inferior a aproximadamente 1 parte en peso, puede ser difícil que participe suficientemente en la reacción, y si el contenido es superior a aproximadamente 50 partes en peso, el alcohol puede aumentar la presión de reacción.

Además, R_1 en el alcohol de la Fórmula química 2 puede ser preferentemente metilo o etilo.

El método existente utiliza principalmente agua como disolvente, pero era muy difícil separar el ácido láctico en la solución acuosa. Por el contrario, puesto que el método de preparación del compuesto de lactato de la presente invención prepara el compuesto de lactato usando alcohol, el catalizador se puede separar y purificar fácilmente a partir del producto después de que se haya completado la reacción, incluso si se utiliza cualquiera de un catalizador homogéneo o heterogéneo, y por lo tanto, puede progresar fácilmente un proceso de separación de un catalizador a partir del producto. El catalizador heterogéneo puede ser más ventajoso ya que se puede separar y reciclar más fácilmente en comparación con el catalizador homogéneo.

Como catalizador homogéneo, se debe utilizar al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto metálico alcalino que tiene un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi, un compuesto metálico que contiene un bicarbonato (HCO_3^-), y un compuesto metálico que contiene un carbonato (CO_3^{2-}). El compuesto metálico alcalino que tiene un grupo hidroxilo puede incluir NaOH, KOH, LiOH, $Ba(OH)_2$, y similares. El compuesto metálico alcalino que tiene un grupo alcoxi puede incluir NaOR, KOR, LiOR, y similares (R es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido). R puede ser metilo, etilo, propilo o isopropilo.

Como catalizador heterogéneo, se debe utilizar un compuesto metálico que contiene Mg, Ca, Zr, o Sn.

Además, el catalizador heterogéneo puede estar en forma de complejo del compuesto metálico que contiene Mg, Ca, Zr, Sn de una forma de óxido y otros materiales.

Preferentemente, el catalizador heterogéneo además puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto metálico alcalino, un compuesto metálico que contiene un grupo hidroxilo (OH), un compuesto metálico que contiene un bicarbonato (HCO_3^-), un compuesto metálico que contiene un carbonato (CO_3^{2-}), arcilla activada (arcilla ácida), zeolita, carbón activo, tierra de diatomeas, bentonita, alúmina, silicalita, cenizas volantes, tamices moleculares, vermiculita, perlita, adsorbente de compuesto de complejo π , arcilla y resina de polímero.

Por ejemplo, el método para preparar el compuesto de lactato usando el catalizador heterogéneo puede progresar usando un catalizador heterogéneo del compuesto metálico que contiene Mg, Ca, Zr, o Sn, y un compuesto básico que contiene un grupo hidroxilo (OH), y el uso de un disolvente alcohol.

La cantidad del catalizador no está limitada específicamente, pero preferentemente puede ser de aproximadamente 0,001 a 10 equivalentes, más preferentemente de aproximadamente 0,01 a 5 equivalentes, basados en 1 equivalente de glicerol.

Asimismo, la reacción para preparar el compuesto de lactato se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo o un reactor tubular.

La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 a 300 °C, preferentemente de aproximadamente 80 a 250 °C, y una presión de aproximadamente 10.130 hasta 20.260 MPa (100 a 200 atm) durante aproximadamente 1 a 20 horas en atmósfera inerte. La atmósfera inerte se refiere a condiciones comunes, tales como Ar, helio, y similares.

- 5 Según el método, el compuesto de lactato se puede preparar con un rendimiento de aproximadamente el 50 % o superior, preferentemente un rendimiento de aproximadamente el 70 al 90 %, y una selectividad de aproximadamente 80 % o superior. Además, puesto que el método de la presente invención utiliza alcohol como disolvente, la separación y purificación son más fáciles en comparación con el método existente, y por lo tanto, se puede proporcionar un método eficaz de preparación del producto de lactato.

10 Efectos ventajosos

Según la presente invención, mediante la preparación de un compuesto de lactato a partir de glicerol usando un catalizador homogéneo o heterogéneo, se puede proporcionar un método de preparación económico que tiene un alto rendimiento y una alta selectividad y el catalizador se puede separar y purificar fácilmente mediante el uso de glicerol.

- 15 Por lo tanto, puesto que la presente invención puede sustituir los disolventes existentes caros y tóxicos, NMP, DMAc, resulta económico y respetuoso con el medio ambiente. Además, puesto que la presente invención se prepara económicamente compuesto de lactato que se utiliza como monómero y materia prima para la preparación de polímero, puede contribuir en gran medida a varios campos, incluyendo un proceso de preparación de electrónico material, un disolvente de recubrimiento, un campo respetuoso con el medio ambiente, y similares.

20 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se explicará en detalle con referencia a los siguientes Ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos sirven solo para ilustrar la invención, y el alcance de la invención no está limitado a ellos.

Método experimental

- 25 En los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, todas las operaciones de manipulación de compuestos sensibles al aire o al agua se llevaron a cabo utilizando la técnica convencional de Schlenk o técnica de caja seca.

Las tasas de conversión del compuesto de lactato y lactamida preparados se midieron usando GC (cromatografía de gases) y HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento).

Ejemplo de síntesis 1: Catalizador de Na/MgO]

- 30 El ~80-85 % en peso de $Mg(OH)_2$ y ~15-20 % en peso de NaOH se impregnaron a 80 °C en atmósfera de dióxido de carbono, y se secó a 125 °C. A continuación, la mezcla se cuece a 850 °C durante 4 horas, y se obtuvo un catalizador de Na/MgO con un rendimiento del 90 %.

Ejemplo de síntesis 2: Catalizador de Sn/zeolita

- 35 Se mezclaron tetraetilortosilicato (6 g), ortotitanato de tetraetilo (0,5 g), etóxido de estaño (0,5 g) e hidróxido de tetrapropilamonio (4 g, 40 % en peso) en un reactor de alta presión y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. El alcohol formado se eliminó por destilación, se añadió agua destilada al residuo, y, a continuación, la mezcla se cristalizó a 175 °C durante 24 horas bajo agitación. A continuación, se obtuvo el producto mediante secado por pulverización con un rendimiento del 94 % basado en el SiO_2 .

Ejemplo de síntesis 3: Catalizador de Na/NaOH/ Al_2O_3]

- 40 Se agitaron Al_2O_3 (80 % en peso) y NaOH (10 % en peso) a ~550-600 °C durante 4 horas, se añadió Na (10 % en peso), y la mezcla se agitó durante ~1-2 horas, y a continuación, se enfrió a temperatura ambiente para preparar un catalizador con un rendimiento del 85 %.

Ejemplo 1

Preparación de lactato de metilo utilizando el catalizador 1

- 45 Se introdujeron glicerol (1 g), el catalizador 1 (0,2 g) y metanol (5 g) en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hicieron reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla

de reacción se enfrió a temperatura ambiente y, a continuación, el lactato de metilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 80 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

Ejemplo 2

5 Preparación de lactato de metilo utilizando el catalizador 2

Se introdujeron glicerol (1 g), el catalizador 2 (0,2 g) y metanol (5 g) en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hicieron reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el lactato de metilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 90 %.

10 RMN ^1H (CDCl_3): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

Ejemplo 3

Preparación de lactato de metilo utilizando el catalizador 3

Se introdujeron glicerol (1 g), el catalizador 3 (0,2 g) y metanol (5 g) en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hicieron reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el lactato de metilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 85 %.

15 RMN ^1H (CDCl_3): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

Ejemplo 4

Preparación de lactato de metilo utilizando MgO

20 Se introdujeron glicerol (1 g), metanol (5 g) y MgO (0,2 g) y NaOH (0,5 g) como catalizador en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hizo reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el lactato de metilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 93 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

25 Ejemplo 5

Preparación de lactato de metilo usando CaO

Se introdujeron glicerol (1 g), metanol (5 g) y CaO (0,2 g) y NaOH (0,5 g) como catalizador en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hizo reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el lactato de metilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 90 %.

30 RMN ^1H (CDCl_3): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

Ejemplo 6

Preparación de lactato de metilo usando ZnO

Se introdujeron glicerol (1 g), metanol (5 g), y ZnO (0,2 g) y NaOH (0,5 g) como catalizador en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hizo reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el lactato de metilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 88 %.

35 RMN ^1H (CDCl_3): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

Ejemplo 7

40 Preparación de lactato de etilo utilizando MgO

Se introdujeron glicerol (1 g), etanol (5 g) y MgO (0,2 g) y NaOH (0,5 g) como catalizador en un reactor de alta presión de 200 ml bajo atmósfera de Ar, y se hizo reaccionar a 160 °C y 4052 MPa (40 atm) durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el lactato de etilo se separó por destilación fraccionada y se obtuvo con un rendimiento del 90 %.

45 ^1H RMN (CDCl_3): δ 4,3 (q), 4,19 (q), 2,89 (sa), 1,42 (d), 1,33 (t)

Ejemplo 8

Se preparó lactato de metilo con un rendimiento del 73 % por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que se utilizó NaOMe (0,5 g) como catalizador.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

5 Ejemplo 9

Se preparó lactato de metilo con un rendimiento del 65 % por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que se utilizó NaOH (0,5 g) y H₂O (0,1 g) como catalizador.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 4,3 (q), 3,79 (s), 2,89 (sa), 1,42 (d)

Ejemplo comparativo 1

- 10 Usando 2 ml de NaOH (1,5 M) como catalizador y 2 ml de glicerol, se llevó a cabo una reacción hidrotérmica bajo condiciones severas de 300 °C, 9117 MPa (90 atm), y la reacción de neutralización se llevó a cabo con H₂SO₄, y a continuación, se preparó ácido láctico en una solución acuosa con el 58 % de rendimiento. La producción de ácido láctico fue confirmada por LC (cromatografía líquida).

REIVINDICACIONES

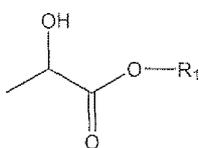
1. Un método para preparar el compuesto de lactato de la siguiente Fórmula química 1, que comprende la etapa de hacer reaccionar glicerol con alcohol de la siguiente Fórmula química 2 en presencia de un catalizador,

en el que el catalizador es un catalizador homogéneo o heterogéneo,

5 en el que el catalizador homogéneo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto metálico alcalino que tiene un grupo hidroxilo o alcoxi, un compuesto metálico que contiene un bicarbonato (HCO_3^-), y un compuesto metálico que contiene un carbonato (CO_3^{2-}),

en el que el catalizador heterogéneo es un compuesto metálico que contiene Mg, Ca, Zr, o Sn o:

Fórmula química 1



10

Fórmula química 2

 R_1OH

en la que, R_1 es un alquilo C_{1-10} no sustituido, un cicloalquilo C_{3-10} no sustituido, o un arilo C_{6-10} no sustituido.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico alcalino que tiene un grupo hidroxilo es NaOH o KOH, LiOH o $\text{Ba}(\text{OH})_2$, y

15 el compuesto metálico alcalino que tiene un grupo alcoxi es NaOR, KOR o LiOR, en el que R es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador heterogéneo comprende además al menos uno seleccionado del grupo constituido por un compuesto metálico alcalino, un compuesto que contiene grupos hidroxilo metal, un compuesto metálico que contiene bicarbonato, un compuesto metálico que contiene carbonato, arcilla activada, zeolita, carbón activo, tierra de diatomeas, bentonita, alúmina, silicalita, cenizas volantes, tamices moleculares, vermiculita, perlita, adsorbente de compuesto de complejo π , arcilla y resina de polímero.

20

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo o un reactor tubular.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se realiza a una temperatura de 100 a 300 °C y a una presión de 1013 a 20,265 MPa (10 a 200 atm) durante 1 a 20 horas, bajo atmósfera inerte.

25

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R_1 en el alcohol de la Fórmula química 2 es metilo o etilo.