(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 657 987**

(51) Int. CI.:

B01J 29/70 (2006.01)
C07C 69/68 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2014 PCT/EP2014/067475**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024875**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2014 E 14752847 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 3036040**

(54) Título: **Procedimiento para la conversión de azúcares en ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres que comprenden un material de metalo-silicato y un ion de metal**

(30) Prioridad:

20.08.2013 EP 13181069

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2018

(73) Titular/es:

HALDOR TOPSOE A/S (100.0%)
Nymollevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

(72) Inventor/es:

HOLM, MARTIN SPANGSBERG;
SADABA ZUBIRI, IRANTZU;
TOLBORG, SØREN;
MÅRUP OSMUNDSEN, CHRISTIAN y
TAARNING, ESBEN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión de azúcares en ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres que comprenden un material de metalo-silicato y un ion de metal

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres a partir de azúcares en presencia de uno o más materiales de metalo-silicato y uno o más iones de metales.

Antecedentes:

Los hidratos de carbono representan la mayor fracción de biomasa y se están estableciendo diversas estrategias para su uso eficiente como materia prima para productos químicos comerciales. La biomasa es de particular interés debido a su potencial para complementar y, en última instancia, reemplazar el petróleo. Uno de estos productos químicos comerciales que se puede obtener a partir de la biomasa es el ácido láctico; un derivado del ácido láctico, lactato de metilo, es un bloque de construcción conveniente para disolventes y polímeros renovables y biodegradables.

Los derivados de ácido láctico, en particular ésteres de ácido láctico, pueden obtenerse a partir de azúcares a través de una diversidad de procesos de reacción que incluyen procesos bioquímicos (fermentación enzimática) y sintéticos (conversión catalítica). Se ha prestado especial atención a las rutas sintéticas, ya que proporcionan una alternativa comercial y ambientalmente ventajosa a las rutas bioquímicas.

El documento EP 2 184 270 B1 y Holm *et. al*. Science (2010), 328, págs. 602-605 describen la conversión de azúcares comunes en derivados de ácido láctico en donde se emplea un catalizador de zeotipo o zeolita heterogéneo. Específicamente, se describe la conversión de glucosa, sacarosa o fructosa en lactato de metilo. Una diversidad de catalizadores de zeotipo de ácido de Lewis heterogéneos se identifica como catalizadores particularmente activos para esta conversión. El Sn-BEA ha sido identificado como uno de los catalizadores más selectivos, tal como lo ilustra la conversión de glucosa, fructosa y sacarosa en lactato de metilo con rendimientos de 43, 44 y 68%, respectivamente. Existe el deseo de mejorar aún más el rendimiento porcentual de productos útiles tales como ésteres de lactato y ésteres de ácido 2-hidroxi-3-butenoico para este procedimiento.

Además del deseo de mejorar el rendimiento del producto de tales procedimientos utilizando Sn-BEA como el catalizador, un aumento en el rendimiento del producto utilizando catalizadores de metalo-silicato alternativos, más fáciles de sintetizar, ampliaría la gama de catalizadores adecuados para procedimientos a escala industrial. Una ventaja particular sería la aplicación de un procedimiento mejorado y una actividad catalítica mejorada en el que la preparación del catalizador en sí se simplifica y se hace adecuada para la producción a escala industrial.

Los catalizadores de zeotipo y zeolita que comprenden un metal activo se pueden preparar por varios métodos que incluyen síntesis directa y preparaciones post-síntesis.

Métodos de síntesis directa, tal como se describen en el documento EP 1 010 667 B1 y Chem Commun. (1997) págs. 425-426, aunque muy convenientes para la síntesis a escala de laboratorio, pueden no ser adecuados para la producción a escala industrial. Estos procedimientos de síntesis directa experimentan limitaciones prácticas y medioambientales planteadas por: el uso de reactivos que comprenden fluoruro tal como fluoruro de hidrógeno (HF); tiempos de síntesis prolongados; y el uso de agentes de plantilla orgánicos caros que son difíciles de reutilizar.

Recientemente, Hermans et al Angew. Chem. Int. Ed. (2012), 51, págs. 11736-11739, describieron la preparación de Sn-BEA utilizando un procedimiento de post-síntesis que no requiere el uso de un reactivo de fluoruro. El procedimiento de post-síntesis descrito por Hermans comprende des-aluminar una zeolita disponible comercialmente (Al-BEA), mezclar físicamente esta zeolita des-aluminada con una sal de estaño, seguido de calcinación de la mezcla de zeolita des-aluminada y sal de estaño. Un método general de preparación post-síntesis debería incluir, por lo tanto, una etapa de generación de defectos en el armazón de la sílice mediante des-aluminación u otro proceso similar, por ejemplo, des-boronación; y la adición de estaño (Sn) y calcinación, que produce la incorporación de Sn en la estructura de sílice.

El proceso de preparación post-síntesis tiene las ventajas de: un corto tiempo de síntesis; la posibilidad de que se puedan incorporar grandes cantidades de metal activo en las estructuras de armazón; y evitar el uso de costosas plantillas orgánicas y un reactivo que comprende fluoruro. Estas ventajas permiten que el procedimiento de preparar el Sn-BEA sea aumentable en escala y potencialmente adecuado para procedimientos a escala industrial. Una metodología post-síntesis similar también se ha aplicado a la síntesis de Sn-MWW: Qiang *et al.* ChemSus-Chem [vol 6, número 8, 1352-1356, agosto (2013)].

Para la producción de catalizadores a escala industrial es una ventaja significativa que los catalizadores de metalo-silicato se puedan preparar mediante un procedimiento de post-síntesis; sin embargo, hasta lo reseñado hasta la

fecha, todos los catalizadores preparados por el procedimiento de post-síntesis son catalizadores defectuosos para la conversión de azúcares C6 a ésteres de lactato y ésteres de ácido 2-hidroxi-3-butenoico. Sólo se obtienen bajos rendimientos de los ésteres deseables. Véase el Ejemplo 1 de la presente solicitud.

Por lo tanto, existe el deseo de mejorar tanto el rendimiento porcentual del procedimiento de preparar ácido láctico como ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres a partir de azúcares, en particular en el que la preparación del catalizador sea industrialmente factible. Sería una ventaja adicional si la mejora también pudiera ampliar la gama de catalizadores activos adecuados para este procedimiento y para una escala industrial.

Divulgación de la invención:

Se ha descubierto ahora que la presencia de un ion de metal, en particular un ión de metal alcalinotérreo y/o un ion de metal alcalino en presencia de un material de metalo-silicato, puede aumentar el rendimiento porcentual de ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres a partir de azúcares. Adicionalmente, este procedimiento mejorado aumenta la actividad de una diversidad de catalizadores para este procedimiento particular.

Es particularmente sorprendente que la presencia de un ion de metal, en particular un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo, mejore el rendimiento de producto deseado de esta reacción, ya que varias referencias de la bibliografía revelan el efecto perjudicial de la presencia de un ion de metal alcalino en la actividad catalítica de catalizadores de TS-1 y Ti-BEA para reacciones catalíticas oxidativas; o no observar cambio alguno cuando se añade a Sn-BEA bajo condiciones para la isomerización de glucosa a fructosa. Bermejo-Deval et al. [PNAS, 19 de junio, vol 109, Nº 25, (2012)] y Khouw et al. J. Catal. 151, 77-86, (1995).

Adicionalmente, se puede ver a partir de los Ejemplos 13-20 de la presente invención que concentraciones específicas del ion de metal proporcionan rendimientos mejorados de los productos deseados. Aunque no se desea que la invención esté limitada por estos resultados, se puede observar que pueden existir intervalos específicos de concentraciones de iones de metales que se pueden ver como una optimización de las condiciones del procedimiento.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres a partir de un azúcar en presencia de un material de metalo-silicato, un ion de metal y un disolvente, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el azúcar o un isómero o derivado del mismo con un material de metalo-silicato. El mecanismo del procedimiento de la presente invención no se comprende por completo; por lo tanto, puede ser posible que el procedimiento pueda comprender poner en contacto el azúcar o un isómero o derivado del mismo con un material de metalo-silicato y el ion de metal.

Ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres significa ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o uno o más ésteres de ácido láctico tales como lactato de metilo o etilo, y uno más ésteres de ácido 2-hidroxi-3-butenoico, tal como 2-hidroxi-3-butenoato de metilo o etilo.

Azúcar se refiere a los hidratos de carbono que se encuentran comúnmente en la biomasa seleccionada de uno o más del grupo que consiste en glucosa, fructosa, manosa, sacarosa, xilosa, eritrosa, eritrulosa, treosa y glicolaldehído. El azúcar puede estar en forma de un isómero de un azúcar o un derivado de un azúcar.

El ion de metal se refiere a un ion de metal que procede del propio elemento o la sal de un metal alcalinotérreo y/o un metal alcalino. Más específicamente, la sal del metal alcalinotérreo o metal alcalino comprende al menos un ion de metal y al menos un anión. Preferiblemente, el ion de metal se selecciona del grupo que consiste en potasio, sodio, litio, rubidio y cesio. Preferiblemente, la sal del metal alcalinotérreo o metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en carbonato, nitrato, acetato, lactato, cloruro, bromuro e hidróxido. Incluso más preferiblemente, el ion de metal se origina a partir de una o más sales de metal alcalinotérreo o de metal alcalino seleccionadas del grupo que consiste en K_2CO_3, KNO_3, KCl, acetato de potasio (CH_3CO_2K), lactato de potasio ($CH_3CH(OH)CO_2K$), Na_2CO_3, Li_2CO_3, Rb_2CO_3.

El ion de metal se puede introducir en el procedimiento de la presente invención como un componente del material de metalo-silicato, o independientemente tal como, por ejemplo, un sólido o disuelto en un disolvente.

El material de metalo-silicato (también conocido como metalo-silicatos, composición de metalo-silicato o catalizador de metalo-silicato) se refiere a uno o más materiales sólidos que comprenden óxido de silicio y un metal activo y/o componentes de óxido de metal, en donde el metal activo y/o los componentes de óxido de metal se incorporan y/o injertan sobre la superficie de la estructura de óxido de silicio (es decir, la estructura de óxido de silicio comprende enlaces M-O-Si). La estructura de óxido de silicio también se conoce como silicato. Los materiales de metalo-silicato pueden exhibir actividad catalítica para la conversión de azúcares en derivados de ácido láctico (p. ej., ésteres de ácido láctico o ésteres de ácido 2-hidroxi-3-butenoico), ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico. Los materiales de metalo-silicato pueden ser cristalinos o no cristalinos. Materiales de metal-silicato no cristalinos incluyen formas

amorfas mesoporosas ordenadas u otras formas amorfas mesoporosas. El material microporoso cristalino incluye materiales de zeolita y materiales de zeotipo.

Los materiales de zeolita son alumino-silicatos cristalinos con una estructura cristalina microporosa, de acuerdo con Corma *et al.*, Chem. Rev. 1995, 95 págs. 559-614. Los átomos de aluminio del material de zeolita pueden estar parcial o totalmente sustituidos con un metal activo; estos materiales caen dentro de la clase de materiales de zeotipo. Para el fin de esta solicitud, los materiales de zeotipo abarcan materiales de zeolita. Preferiblemente, el material de metalo-silicato se selecciona de uno o más del grupo que consiste en materiales de zeotipo y silicatos amorfos mesoporosos ordenados.

El metal activo se refiere al metal que se incorpora en el material de metalo-silicato. Metal activo significa uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Sn, Ti, Pb, Zr, Ge y Hf. Ejemplos de precursores de metales activos pueden ser cloruros o acetatos de estaño, por ejemplo: $SnCl_4$; $SnCl_2$; acetato de Sn (IV); y acetato de Sn (II).

Preferiblemente, el metal activo se selecciona de uno o más del grupo que consiste en Ge, Sn, Pb, Ti, Zr y Hf. Preferiblemente, el material de zeotipo tiene una estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA (Beta), MFI, FAU, MOR y FER. Preferiblemente, el silicato amorfo mesoporoso ordenado tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en MCM-41 y SBA-15. En una realización preferida, el material de metalo-silicato se selecciona del grupo que consiste en Sn-BEA, Sn-MFI, Sn-FAU, Sn-MCM-41 y Sn-SBA-15.

Un aspecto adicional de la invención comprende la preparación de materiales de metalo-silicato. Materiales de metalo-silicato se pueden preparar mediante una diversidad de procedimientos, incluida la cristalización hidrotérmica, tal como se describe en el documento US 6.306.364 B1; en el que se prepara una mezcla de reacción combinando fuentes reactivas de estaño, silicio, un agente de plantilla orgánico y agua. Alternativamente, un material de zeolita se puede modificar y combinar con estaño, tal como se describe en el procedimiento post-síntesis descrito por Hermans *et. Al.*, Angew. Chem. Int. Ed. (2012), 51, págs. 11736-11739. El procedimiento de post-síntesis divulgado por Hermans *et al.* comprende des-aluminar un catalizador de zeolita disponible comercialmente (Al-BEA), mezclar físicamente este catalizador de zeolita des-aluminada con una sal de estaño (Sn), seguido de calcinación de la mezcla de zeolita des-aluminada y sal de estaño (Sn).

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de un material de metalo-silicato preparado mediante un procedimiento de post-síntesis. El procedimiento de post-síntesis significa un procedimiento que comprende preparar un material que comprende defectos estructurales e impregnar el material con un metal activo o un metal activo y un ion de metal. El procedimiento para preparar un material que comprende defectos estructurales es la separación selectiva de uno o más heteroátomos a partir de un material de zeolita o zeotipo. La separación selectiva de uno o más heteroátomos a partir de un material de zeolita o zeotipo puede ser, por ejemplo, des-aluminación o des-boronación de un material de zeolita o zeotipo. El material que comprende defectos estructurales está impregnado con un metal activo, o un metal activo y un ion de metal.

El proceso para preparar materiales de metalo-silicato o materiales de metalo-silicato que comprenden un ion de metal puede comprender las etapas:

a. Proporcionar uno o más materiales de zeotipo o materiales de silicato amorfo mesoporoso.

b. Des-aluminar o des-boronar el material de la etapa a.

c. Impregnar o mezclar mecánicamente el producto de la etapa b. con un metal activo.

d. Opcionalmente, añadir un ion de metal a la etapa c.

e. Opcionalmente, secar el producto de la etapa c o d.

f. Calcinar el producto de las etapas c, d y e.

En una realización preferida, la etapa b. comprende calentar el material de la etapa a. en condiciones ácidas o exponer el material de la etapa a. a vapor y condiciones ácidas. En una realización de la invención, el material de la etapa b. se filtra, se lava y se seca. En una realización de la invención, el material de la etapa b. se filtra, se lava y se calcina. En una realización preferida adicional, el material de la etapa b. se filtra, se lava, se seca y se calcina.

El calentamiento de la etapa b. puede estar a una temperatura de entre aproximadamente 70 y 120 ºC, entre 70 ºC y 100 ºC, entre aproximadamente 70 ºC y 90 ºC, entre 70 ºC y 90 ºC, de preferencia aproximadamente 80 ºC. El calentamiento puede producirse durante un período de tiempo entre 2 y 6 horas, entre aproximadamente 11 y 13 horas, entre 11 y 13 horas.

Condiciones ácidas tal como se describe en las realizaciones preferidas de la etapa b. pueden ser soluciones ácidas concentradas. Preferiblemente, el ácido se selecciona del grupo que consiste en HNO_3, H_2SO_4 y HCl.

Todas las etapas de calcinación se llevan a cabo entre 400 ºC y 600 ºC, entre 500 ºC y 600ºC, entre 520 ºC y 580 ºC, preferiblemente entre aproximadamente 540 ºC y aproximadamente 560 ºC. La calcinación puede producirse durante un período de tiempo, por ejemplo entre aproximadamente 5 y 7 horas, entre 5 y 7 horas.

El uso apropiado y la comprensión del término impregnación se explica por sí mismo y se encuentra dentro de la capacidad de una persona experta en la técnica de preparación de catalizadores, incluida de metalo-silicato. Se proporcionan ejemplos de técnicas de impregnación en K.P. de Jong, Synthesis of Solid Catalysts, Wiley, 2009. ISBN: 978-3-527-32040-0.

Una realización preferida de la impregnación de la etapa c. es la impregnación de humedad incipiente. Un ejemplo general de la técnica de impregnación de humedad incipiente se proporciona en Campnanati et al. Catalysis Today 77 (2003) 299-314. Preferiblemente, la impregnación comprende añadir una solución acuosa de un precursor de metal activo al sólido de la etapa b..

Una realización adicional de la invención es la preparación de un material de metalo-silicato, en donde los productos de las etapas d., e. y f. comprenden un ion de metal. El ion de metal se introduce en el producto mediante la adición de una solución del ion de metal durante la etapa de impregnación de la etapa c.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de materiales de metalo-silicato y un procedimiento para la preparación de materiales de metalo-silicato que comprenden un ion de metal (tal como un ion de metal alcalinotérreo o ion de metal alcalino).

Los materiales de metalo-silicato preparados por tratamiento post-síntesis de silicatos con un metal activo mediante impregnación de humedad incipiente son un aspecto adicional de la presente invención. Una realización preferida es un material de metalo-silicato que comprende un ion de metal y se prepara mediante un procedimiento de post-síntesis del silicato con un metal activo.

El ion de metal se puede introducir en el procedimiento de la presente invención independientemente del material de metalo-silicato, por ejemplo disolviendo el ion de metal en el disolvente de reacción. El ion de metal puede disolverse en la solución de reacción añadiendo el ion de metal como una sal de metal a la solución de reacción o disolviendo la sal de metal en un disolvente y añadiendo la sal de metal disuelta a la solución de reacción.

En una realización adicional de la invención, cuando se utiliza cualquier material de metalo-silicato en unión con K_2CO_3 como fuente de iones de metal, la relación de metal activo a ion de metal puede ser de entre 1 y 20, preferiblemente entre 2 y 10.

En una realización adicional de la invención, cuando se utiliza cualquier material de metalo-silicato de Sn-BEA en unión con K_2CO_3 como fuente de iones de metales, la relación de metal activo a ion de metal puede ser de entre 1 y 20, preferiblemente entre 2 y 10. Cualquier material de metalo-silicato de Sn-BEA significa Sn-BEA o Sn-BEA que comprende un ion de metal.

En una realización adicional de la invención, cuando el catalizador A (Sn-BEA) se utiliza en unión con K_2CO_3 como fuente de iones de metal, la relación de metal activo a ion de metal puede ser de entre 1 y 20, preferiblemente entre 2 y 10, preferiblemente entre 3 y 7, más preferiblemente entre 3 y 6.

En una realización adicional de la invención, cuando el catalizador A" (Sn-BEA) se utiliza en unión con K_2CO_3 como fuente de iones de metal, la relación de metal activo a ion de metal puede ser de entre 1 y 20, entre 2 y 16, entre 5 y 9,5.

En una realización adicional de la invención, cuando el catalizador A se utiliza en unión con K_2CO_3 como fuente de iones de metal, la concentración inicial del ion de metal en el disolvente es menor que 0,5 mmol/L, igual a o menor que 0,23, entre 0,05 mmol/L y 0,25 mmol/L, entre 0,06 mmol/L y 0,2 mmol/L, entre 0,13 mmol/L y 0,17 mmol/L.

El recipiente/la solución de reacción que se utiliza en el procedimiento se calienta a una temperatura de menos de 200 ºC, preferiblemente el recipiente se calienta a entre 100 ºC y 180 ºC; más preferiblemente, el recipiente se calienta a entre 120 °C y 170 °C, incluso más preferiblemente entre 140 °C y 160 °C.

En una realización adicional de la invención, el disolvente se selecciona de uno o más del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y agua.

En una realización adicional de la invención, el rendimiento porcentual de lactato a partir de azúcar es igual a o mayor que 50% en peso, igual a o mayor que 55% en peso, igual a o mayor que 60% en peso, igual a o mayor que 65% en peso, igual a o mayor que 70% en peso, igual a o mayor que 75% en peso.

En una realización adicional de la invención, el rendimiento porcentual de lactato de metilo del azúcar es igual o mayor que 50% en peso, igual a o mayor que 55% en peso, igual a o mayor que 60% en peso, igual a o mayor que 65% en peso, igual a o mayor que 69% en peso, igual a o mayor que 70% en peso, igual a o mayor que 75% en peso.

Adicionalmente, el procedimiento para la preparación de ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres de la presente invención es adecuado tanto para reacciones de escala discontinua como para reacciones de flujo continuo.

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención. Los ejemplos no deben interpretarse como una limitación de cómo se puede poner en práctica la invención.

Método A: Método para preparar lactato de metilo a partir de sacarosa [duración de la reacción, 16 horas].

Un recipiente a presión de acero inoxidable (40 cm^3, Swagelok) se carga con una solución de metanol (15,0 g; Sigma-Aldrich, > 99,8%) de la sal metálica (fuente de iones de metales), sacarosa (0,450 g; Fluka, > 99,0%) y catalizador (0,150 g). El reactor se cierra y se calienta a 160°C bajo agitación (700 rpm). La reacción se continúa a 160 °C durante 16 h, y después de este período la reacción se interrumpe sumergiendo el recipiente en agua fría. Muestras del recipiente de reacción se filtran y se analizan por HPLC (Agilent 1200, columna Biorad Aminex HPX-87H a 65 °C, H_2SO_4 0,05 M, 0,6 ml min^{-1}) para cuantificar hexosas no convertidas y dihidroxiacetona (DHA), gliceraldehído (GLA); y GC (Agilent 7890 con una columna Phenomenex Solgel-wax) para cuantificar: lactato de metilo (ML), vinilglicolato de metilo (MVG, 2-hidroxi-3-butenoato de metilo) y glicolaldehído dimetilacetal (GADMA).

La cantidad de sal metálica se proporciona para todos los Ejemplos a través de la columna titulada: ‘concentración inicial de iones de metales en metanol".

Método B: Método para preparar lactato de metilo a partir de sacarosa [duración de la reacción, 4 horas].

Un método para preparar lactato de metilo a partir de sacarosa tal como se describe en el Método A, con la excepción de que la duración de la reacción es de 4 horas.

Preparación del catalizador:

Catalizador A [Sn-BEA (Si/Sn = 125)]:

La zeolita Beta comercial (Zeolyst, Si/Al 12,5, forma de amonio) se calcina (550 °C durante 6 h) para obtener la forma zeolita Beta H (forma des-aluminada) y se trata con 10 gramos de ácido nítrico concentrado (Sigma-Aldrich, 65%) por gramo de zeolita Beta en polvo durante 12 h a 80 °C. El sólido resultante se filtra, se lava con abundante agua y se calcina (550 °C durante 6 h) para obtener el sólido Beta des-aluminado.

El sólido beta des-aluminado se impregna con Sn mediante una metodología de humedad incipiente con una relación de Sn/Si de 125 utilizando el siguiente método: cloruro de estaño (II) (0,128 g, Sigma-Aldrich, 98%) se disuelve en agua (5,75 mL) y se agregó a la Beta des-aluminada (5 g). Después de la impregnación, las muestras se secan durante 12 h a 110 °C y se calcinan (550 °C durante 6 h).

Catalizador A' [Sn-BEA (Si/Sn = 125) que comprende un ion de metal]:

Sn-BEA (Si/Sn = 125) que comprende un ion de metal se prepara de acuerdo con una modificación del procedimiento previo (preparación de Catalizador A). La zeolita Beta comercial (Zeolyst, Si/Al 12,5, forma de amonio) se calcina (550 °C durante 6 h) para obtener la forma H (forma des-aluminada) y se trata con 10 g de ácido nítrico concentrado (Sigma-Aldrich, 65%) por gramo de zeolita Beta en polvo durante 12 h a 80 °C. El sólido resultante se filtra, se lava con abundante agua y se calcina (550 °C durante 6 h) para obtener un sólido Beta des-aluminado.

El sólido Beta des-aluminado se impregna con Sn e iones de potasio mediante una metodología de humedad incipiente para obtener una relación de Sn/Si de 125 utilizando el siguiente método: cloruro de estaño (II) (0,125 g, Sigma-Aldrich, 98%) se disuelve en una solución de K_2CO_3 (5,75 mL de 0,0015 M en agua) y se añadió a la Beta des-aluminada (5 g). Después de la impregnación, las muestras se secan 12 h a 110 °C y se calcinan (550 °C durante 6 h).

Catalizador A":

Sn-BEA (Si/Sn = 200) se prepara de acuerdo con una modificación de la ruta descrita en el documento US 6.306.364 B1. Se añade TEOS (30,6 g, Aldrich, 98%) a TEAOH (33,1 g; Sigma-Aldrich, 35% en agua) bajo agitación, formando un sistema de dos fases. Después de 60-90 min, se obtiene una fase. Cloruro de estaño(IV) pentahidrato (0,26 g; $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, Aldrich, 98%) se disuelve en agua (2,0 mL) y se añade gota a gota. La solución se deja durante varias horas bajo agitación hasta que se forma un gel viscoso. El gel se mineraliza luego mediante la adición de HF (3,1 g; Fluka, 47-51%) en agua desmineralizada (1,6 g). Se agrega una suspensión de semillas des-aluminizadas de Sn-BEA (0,36 g) en agua desmineralizada (3,0 g), seguido de mezcladura manual. El gel se homogeneiza y se transfiere a un recipiente revestido de Teflon y se coloca en un autoclave de acero inoxidable y se calienta estáticamente a 140 °C durante 14 días. El sólido se recupera por filtración y se lava con grandes cantidades de agua desionizada, seguido de secado durante la noche a 80 °C al aire. La síntesis se finaliza separando la plantilla orgánica calentando la muestra a 2 °C/min a 550 °C en aire estático y manteniendo esta temperatura durante 6 h.

Catalizador B [Sn-Y]:

Zeolita Y comercial (Zeolyst, Si/Al 50, forma de hidrógeno) se trata con 10 gramos de ácido nítrico concentrado (Sigma-Aldrich, 65%) por gramo de zeolita Beta en polvo durante 12 h a 80 °C. El sólido resultante se filtra, se lava con abundante agua y se calcina (550 °C durante 6 h) para obtener Y des-aluminado.

El sólido Y des-aluminado se impregna con Sn mediante una metodología de humedad incipiente con una relación Sn/Si de 125 utilizando el siguiente método: cloruro de estaño(II) (0,124 g, Sigma-Aldrich, 98%) se disuelve en agua (7,5 mL) y añadido a Y des-aluminado (5 g). Después de la impregnación, las muestras se secan durante 12 h a 110 °C y se calcinan (550 °C durante 6 h).

Catalizador C [Sn-MCM-41]:

Sn-MCM-41 se prepara de acuerdo con el método descrito por Li, L. *et al*. [Green Chem. 2011, *13*, 1175-1181]. En una síntesis típica, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (13.0 g; CTABr, Sigma > 98%) se disuelve en agua (38.0 g). Silicato de tetrametilamonio (26,4 g; TMAS, Aldrich, 15-20% en peso en agua) se agrega lentamente. La mezcla se agita durante 50 min. Cloruro de estaño(IV) pentahidrato ($SnCl_4$ $5H_2O$; 0,179 g; Aldrich, 98%) y HCl (0,605 g; Sigma-Aldrich, 37% en peso) se disuelven en agua (2,1 g) y se añaden lentamente a la solución. La mezcla resultante se agita durante 1,5 h y se añade TEOS (12,2 g). La mezcla se agita durante otras 3 h y se transfiere a un autoclave revestido con Teflon y se calienta a 140 ºC durante 15 h. El sólido se recupera por filtración y se lava con grandes cantidades de agua desionizada, seguido de secado durante la noche a 80 °C al aire. La síntesis se finaliza eliminando la plantilla orgánica calentando la muestra a 2 °C/min a 550 °C en aire estático y manteniendo esta temperatura durante 6 h.

Ejemplos 1-6:

Se siguió el método A (reacción de 16 h) utilizando Catalizador A y la sal de metal (fuente de iones de metales). Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ej	Sal de metal [Fuente de iones de metales]	Concentración inicial de iones de metales en metanol (mmol/L) [M+]	Relación de metal activo a ion de metal	Porcentaje de rendimiento de lactato de metilo	Conversión total de azúcares hexosas
1	-	-	-	27	76
2	K_2CO_3	0,13	5	72	96
3	KNO_3	0,13	5	23	93
4	KCl	0,13	5	28	95
5	Acetato de potasio	0,13	5	39	95
6	Lactato de potasio	0,13	5	46	95

Ejemplos 7-10:

Se siguió el Método A (16 h de reacción) utilizando Catalizador A y la sal metálica (fuente de iones de metales). Los resultados se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Ej	Sal de metal [Fuente de iones de metales]	Concentración inicial de iones de metales en metanol (mmol/L) [M+]	Relación de metal activo a ion de metal	Porcentaje de rendimiento de lactato de metilo	Conversión total de azúcares hexosas
2	K_2CO_3	0,13	5	72	96
7	Li_2CO_3	0,13	5	59	84
8	Na_2CO_3	0,13	5	72	97
9	Rb_2CO_3	0,13	5	67	98
10	$CaCO_3$	0,13	5	18	94

Ejemplos 11-17:

Se siguió el Método A (16 h de reacción) variando el tipo de material de metalo-silicato. La sal de metal utilizada como fuente de iones de metales es K_2CO_3. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3:

Ej	Catalizador	Concentración inicial de iones de metales en metanol (mmol/L) [M+]	Relación de metal activo a ion de metal	Porcentaje de rendimiento de lactato de metilo	Conversión total de azúcares hexosas
1	A	-	-	27	76
2	A	0,13	5	72	96
11	A'	-	7	71	96
12	A"	-	-	26	93
13	A"	0,13	3	58	73
14	B	-	-	11	67
15	B	0,13	5	67	97
16	C	-	-	20	79
17	C	0,13	3	52	89

Ejemplos 18-23:

Se siguió el Método A (16 h de reacción) variando la concentración del ion de metal; la sal de metal utilizada como fuente de iones de metales es K_2CO_3. Se utiliza catalizador A. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4.

Tabla 4:

Ej	Concentración inicial de iones de metales en metanol (mmol/L) [M+]	Relación de metal activo a ion de metal	Porcentaje de rendimiento de lactato de metilo	Conversión total de azúcares hexosas
1	0	-	27	76
18	0,06	10,3	57	97
19	0,11	6,2	67	98
2	0,13	5,0	72	96
20	0,14	4,2	72	94
21	0,17	3,9	72	96
22	0,20	3,2	67	88
23	0,23	2,6	62	73

Ejemplos 24-28:

Se siguió el Método A (16 h de reacción) variando la concentración del ion de metal; la sal metálica utilizada como fuente de iones de metales es K_2CO_3. Se utiliza catalizador A". Los resultados se proporcionan en la Tabla 5.

Tabla 5:

Ej	Concentración inicial de iones de metales en metanol (mmol/L) [M+]	Relación de metal activo a ion de metal	Porcentaje de rendimiento de lactato de metilo	Conversión total de azúcares hexosas
12	0	-	26	93
24	0,03	16,0	57	97
25	0,045	9,0	67	93
26	0,055	7,0	69	94
27	0,065	6,5	75	93
28	0,1	4,5	59	78
13	0,13	3	58	73

Ejemplos 29-33:

Se siguió el Método B (4 h de reacción) variando la concentración del ion de metal; la sal de metal utilizada como fuente de iones de metales es K_2CO_3. Se utiliza catalizador B. Los resultados se proporcionan en la Tabla 6.

Tabla 6:

Ej	Concentración inicial de iones de metales en metanol (mmol/L) [M+]	Relación de metal activo a ion de metal	Porcentaje de rendimiento de lactato de metilo	Conversión total de azúcares hexosas
14	0	-	11	67
29	0,07	7,7	33	
30	0,10	6,3	45	
31	0,13	5,0	56	
32	0,17	4,0	44	
33	0,20	3,3	45	

Clave:

[M +] = concentración de iones de metales en la solución de reacción.

[K_2CO_3] = concentración de iones de metales; en este Ejemplo el ion de metal es potasio procedente de K_2CO_3.

% = Porcentaje de Rendimiento de lactato de metilo

Conversión de Azúcar = Conversión Total de Material de Partida de Azúcar.

Figura 1: Ejemplos 1, 2 y 18 a 23: Comparación del rendimiento de lactato de metilo y la conversión de azúcar con la variación de la concentración de iones de metales. Se siguió el Método A utilizando catalizador A.

Figura 2: Ejemplos 1, 2 y 12 a 17: Comparación del rendimiento de lactato de metilo preparado mediante el Método A utilizando los catalizadores A, A", B y C; en donde la reacción se lleva a cabo en metanol puro (es decir, sin un ion de metal) o metanol y un ion de metal (es decir, iones de potasio). El rendimiento de lactato de metilo se incrementa significativamente mediante la adición de un ion de metal (es decir, iones de potasio).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de ácido láctico y ácido 2-hidroxi-3-butenoico o sus ésteres a partir de un azúcar en presencia de un material de metalo-silicato, un ion de metal y un disolvente, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el azúcar con un material de metalo-silicato, en donde el ion de metal se selecciona de uno o más del grupo que consiste en iones de potasio, iones de sodio, iones de litio, iones de rubidio e iones de cesio.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ion de metal se puede obtener mediante la adición al procedimiento de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en K_2CO_3, KNO_3, KCl, acetato de potasio (CH_3CO_2K), lactato de potasio ($CH_3CH(OH)CO_2K$), Na_2CO_3, Li_2CO_3 y Rb_2CO_3.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que el material de metalo-silicato tiene un estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MFI, FAU, MOR, FER, MCM y SBA.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material de metalo-silicato tiene un estructura de armazón seleccionada del grupo que consiste en BEA, MFI, FAU, MOR, FER, MCM y SBA.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de metalo-silicato comprende un metal activo seleccionado uno o más del grupo que consiste en Sn, Ti, Pb, Zr, Ge y Hf.

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material de metalo-silicato se selecciona del grupo que consiste en Sn-BEA, Sn-MFI, Sn-FAU, Sn-MCM-41 y Sn-SBA-15.

7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el azúcar se selecciona de uno o más del grupo que consiste en glucosa, fructosa, manosa, sacarosa, xilosa, eritrosa, eritrulosa, treosa y glicolaldehído.

8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el disolvente se selecciona de uno o más del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y agua.

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el éster de ácido láctico es lactato de metilo o lactato de etilo.

10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el rendimiento de lactato de metilo es igual o mayor que 69% en peso.

11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material de metalo-silicato se prepara utilizando un procedimiento post-síntesis.

12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material de metalo-silicato se prepara impregnando un material de zeotipo des-aluminado o des-boronado o un material de silicato amorfo mesoporoso con un metal activo.

13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material de metalo-silicato se prepara impregnando un material de zeotipo des-aluminado o des-boronado o un material de silicato amorfo mesoporoso con un metal activo o un ion de metal.

14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el procedimiento se realiza como un procedimiento continuo.

Fig. 1

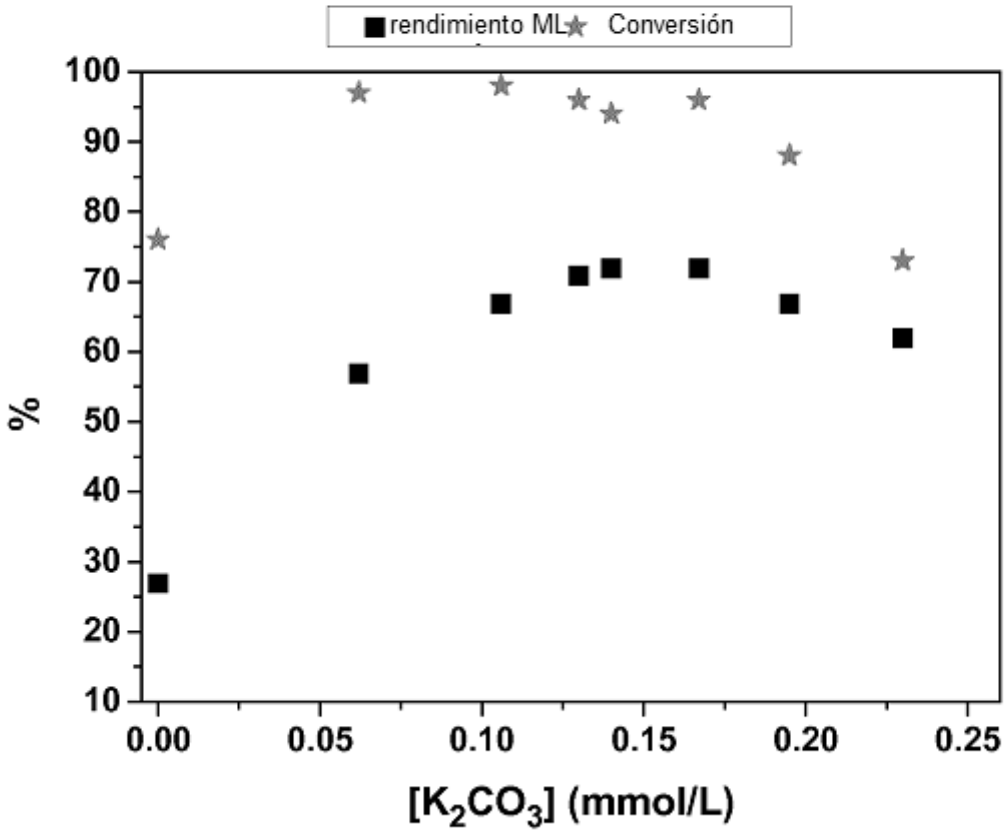
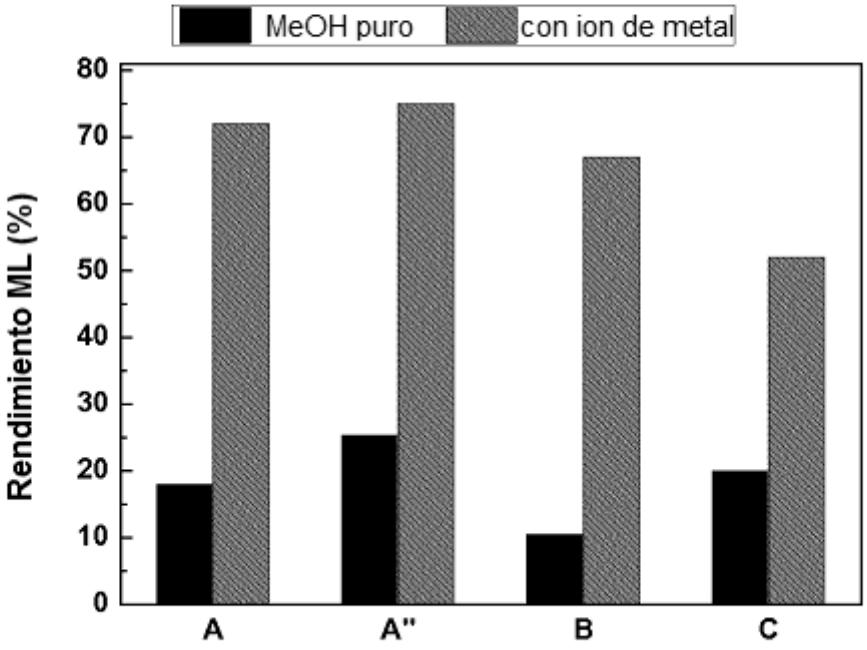

rendimiento ML
Conversión
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
%
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
[K2CO3] (mmol/L)

Fig. 2


MeOH puro
con ion de metal
Rendimiento ML (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
A
A"
B
C